

УДК 620.193.8

Влияние биоцидов на скорость коррозии металла в оборотной воде нефтеперерабатывающего завода

© А.С. Тарасенко, Н.Д. Губанов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Рассмотрены теоретические основы протекания биологической коррозии, описано проведение эксперимента, а также приведены требования к стабилизационной обработке оборотной воды. Обработка образцов после экспозиции проводилась по ГОСТ 9.907-2007. Скорость коррозии определялась гравиметрическим методом по ГОСТ 9.908-85, 9.908-85. Представлены результаты исследования влияния реагентной обработки на скорость коррозии металла в оборотной воде блока оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающего производства. Скорость коррозии металла снизилась в 50 раз, что доказывает эффективность применения отечественных биоцидов Оптион-Био-1000 (2000).

Ключевые слова: стабилизационная обработка воды, биоцид, биологическая коррозия, скорость коррозии

Influence of biocides on rate of metal corrosion in recycled water of refinery

© Anastasia S. Tarasenko, Nikolai D. Gubanov

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

The article discusses the theoretical foundations of the course of biological corrosion, the requirements for the stabilization treatment of recycled water, described the experiment. Processing of samples after exposure was carried out according to GOST 9.907-2007. The corrosion rate was determined by the gravimetric method according to GOST 9.908-85, 9.908-85. The results of the study of the effect of reagent treatment on the rate of metal corrosion in the recycled water of the oil refining industry are presented. The corrosion rate of metal decreased 50 times, which proves the effectiveness of the use of biocides Opion-Bio-1000 (2000).

Keywords: stabilization treatment of recycled water, biocide, biological corrosion, rate of metal corrosion

Организация стабилизационной обработки воды

Согласно действующему СИ 31.13330.2012 (Наружные сети. Водоснабжение и канализация) оборотная вода, используемая в водооборотных охлаждающих циклах, не должна вызывать:

- образования биологических обрастаний;
- коррозии труб и оборудования;
- образования накипи и солевых отложений.

Для устранения вышеуказанных негативных процессов обязательно проведение стабилизационной обработки воды (СОВ), включающей ряд химико-технологических процедур, таких как периодическая и постоянная обработка оборотной или подпиточной воды реагентами, фильтрация от механических примесей, замена части оборотной воды на свежую подпиточную [1].

Системы производственного водоснабжения должны быть оборотные с применением максимально возможного повторного использования воды. Применение прямоточных систем, предполагающих однократное использование воды с последующей очисткой загрязненных сточных вод перед сбросом в канализацию, нецелесообразно как с технической, так и с экономической точек зрения [2, 3].

В соответствии с ВУТП-97 каждая система должна иметь узел дозирования реагентов для СОВ. Состав, комплектация и технические характеристики узла по обработке воды реагентами принимаются по рекомендациям научно-исследовательских институтов и ведомственным указаниям по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности [2].

При определении агрессивности воды по отношению к углеродистой стали учитываются следующие показатели, приведенные в табл. 1.

Коррозионная агрессивность оборотной воды по отношению к углеродистой стали

Показатель	Слабоагрессивная вода	Сильноагрессивная вода
Сумма Cl^- и SO_4^{2-} , мг/л	<100	>100
Общее содержание растворенных солей (сухой остаток), мг/л	<500	>500
Карбонатная жесткость воды, мг-экв/л	>2,5	<2,5
Содержание растворенного кислорода, мг/л	<6,0	>6,0

По данному показателю более 70% оборотной воды на нефтеперерабатывающих заводах является высокоагрессивной, что требует обязательных мер по реагентной обработке с целью ингибирования коррозии.

При правильной организации СОВ и внедрении оптимальных пакетов реагентов эффективность работы повышается за счет:

- сокращения потребления свежей воды – на 20–30%;
- снижения энергопотребления – на 3–5% (за счет снижения потерь напора, уменьшения количества отложений и улучшения теплопередачи);
- снижения скорости коррозии металла оборудования – с 0,5–1,5 мм/год до 0,1 мм/год и менее;
- отсутствия солевых отложений и биообрастаний на теплообменной поверхности оборудования;
- минимизации сброса загрязненных стоков в природные водоемы и на очистные сооружения;
- повышения надежности и сроков службы оборудования.

Ограничения технологий СОВ. Для целей СОВ применяются реагенты не ниже 3-го класса опасности. Запрещается применение:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ZnSO_4 – по причине загрязнения сточных вод катионами тяжелых металлов (применение иных цинксодержащих реагентов допустимо при условии не превышения ПДК);
- неорганических фосфатов вследствие их гидролиза и зашламовывания систем нерастворимыми ортофосфатами, а также вследствие биогенности неорганических фосфатов;
- постоянное применение CuSO_4 (купоросирование) – по причине токсичности ионов меди и риска стимулирования контактной коррозии в местах образования металлической меди.

Биокоррозия металлов. Более 50% всех коррозионных повреждений металлических сооружений и коммуникаций в системах оборотного водоснабжения связаны с воздействием микроорганизмов [4].

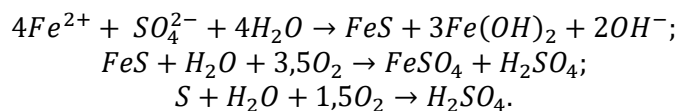
В целом микробиологические загрязнения систем оборотного водоснабжения связаны с благоприятными условиями для образования и развития биоценозов (оптимальная температура, загрязнение технологическими биогенными продуктами, аэрация воды на градирнях). В состав биоценозов входят бактерии, водоросли, грибы, актиномицеты, инфузории, черви, колелчатки, моллюски. В процессах биокоррозии участвуют микрогрибы, микроводоросли в ассоциации с бактериями. Развитие биошлама увеличивает гидравлическое сопротивление в системе, снижает эффективность теплопередачи и способствует проявлению подшламовой язвенной коррозии.

Бактерии, проникая и развиваясь в системе оборотного водоснабжения, поселяются на любой твердой поверхности, соприкасающейся с водой, образуют поселения, называемые биологическими обрастаниями. Это вызывает коррозию металлических и бетонных поверхностей, загрязняет воду.

Наибольшей коррозионной активностью обладают сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), нитрифицирующие, тионовые и железобактерии.

СВБ в анаэробных условиях, которые создаются под слоем шламовых и солевых отложений, способствуют превращению сульфатов в сульфиды и вызывают питтинговую и язвенную коррозию в условиях действия цинк-хроматных ингибиторов коррозии и окислительных биоцидов.

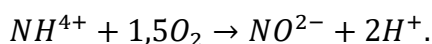
В присутствии СББ и тионовых бактерий протекают следующие реакции:



СББ и тионовые бактерии способны локально снижать рН воды до 2,0 единиц, что вызывает быстрое разрушение защитных покрытий под действием образующейся серной кислоты. Зачастую тионовые бактерии и СББ образуют устойчивый биоценоз в системах оборотного водоснабжения.

Следует отметить, что токсичное действие на СББ оказывают соли жирных кислот с аминами и сераорганические соединения.

Нитрифицирующие бактерии активизируют коррозионные процессы вследствие образования азотной кислоты из специфических азотсодержащих примесей:



Данный вид бактерий чувствителен к активному хлору и ионам тяжелых металлов, таких как Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и др.

Железобактерии непосредственного влияния на коррозионный процесс не оказывают, но способствуют формированию шламовых структур на поверхности стали, тем самым провоцируют подшламовую коррозию. Железобактерии эффективно угнетаются как окислительными, так и неокислительными бактерицидами.

Биообрастания (водоросли, плесень, простейшие организмы, различные группы червей, моллюски и др.) снижают теплопередачу поверхностей нагрева, охлаждения, пропускающую способность труб, увеличивают расход энергии на перекачку воды.

Для роста бакте-

риальных колоний необходимы следующие составляющие:

- источник органического или неорганического углерода;
- окисляемый субстрат – соединения двухвалентного железа, газообразный водород, аммиак, восстановленные соединения серы, органические вещества;
- окислитель – растворенный кислород, нитриты, нитраты;
- оптимальные значения температуры и рН.

Допустимой считается скорость развития биологических обрастаний теплообменных аппаратов и трубопроводов в оборотной воде не выше 0,07 г/(м²·ч), что эквивалентно скорости нарастания слоя биопленки 0,05 мм/месяц.

Эффективным методом устранения биообрастаний, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов, является обработка воды биоцидами окисляющего и неокисляющего типа. Дозы и периодичность обработки определяются на основании лабораторных исследований оборотной воды. При выборе типа биоцида необходимо учитывать возможные ограничения по составу сточных вод (содержание азота, фосфора, галогенов, катионов металлов и др.).

Контроль коррозии. Для оценки коррозионной ситуации на блоках оборотного водоснабжения каждый отдельный водоблок должен быть снабжен стендом для контроля скорости коррозии с возможностью установки как минимум двух образцов-свидетелей, оснащенный расходомером и регулятором расхода для корректировки скорости потока. Для осуществления процесса измерения скорости коррозии необходимо обеспечить непрерывную циркуляцию оборотной воды через змеевик с постоянной скоростью. Скорость потока выбирается индивидуально, исходя из условий работы теплообменного оборудования.

Точка установки стенда выбирается с учетом максимальной скорости коррозии. Как правило, это трубопровод горячей воды, либо трубопровод холодной воды непосредственно перед вводом ингибитора.

Измерение скорости коррозии осуществляется гравиметрическим методом путем оценки потери массы образцов-свидетелей после определенного времени его экспозиции в оборотной воде. Методы подготовки образцов-свидетелей к испытанию и обработки извлеченных образцов-свидетелей выполняются по РД 24.200.16-90 [5].

Проведение исследования

Для исследования влияния биоцидов на скорость коррозии была проведена реагентная обработка оборотной воды на установке 79/1 НПП АО «Ангарская нефтехимическая компания». В качестве реагента использовались биоциды Оптион-Био-1000, Оптион-Био-2000 производства отечественной компании ООО «Экоэнерго».

Оптион-Био-1000(2000) – это биоциды пролонгированного действия против биообращений, вызванных различного рода грибками и водорослями, ингибирует биологическую коррозию. Активны в отношении сообщества из 45-ти микроорганизмов и широкого ряда вирусов. Представляют собой смесь изотиазолинов с различной массовой долей основного вещества (Оптион-Био-1000), композицию катионогенных ПАВ (Оптион-Био-2000). Предназначены для обработки воды систем охлаждения.

Для подтверждения эффективности использования биоцидов Оптион-Био-1000(2000) были проанализированы значения скорости коррозии до проведения реагентной обработки (в апреле, мае и июне 2018г.). В стенд-змеевик устанавливали образцы из углеродистой стали СтЗсп. Данные за эти месяцы приведены в табл. 2, фотографии пластин представлены на рис. 1.

Таблица 2

Скорость коррозии за апрель, май и июнь 2018 г.

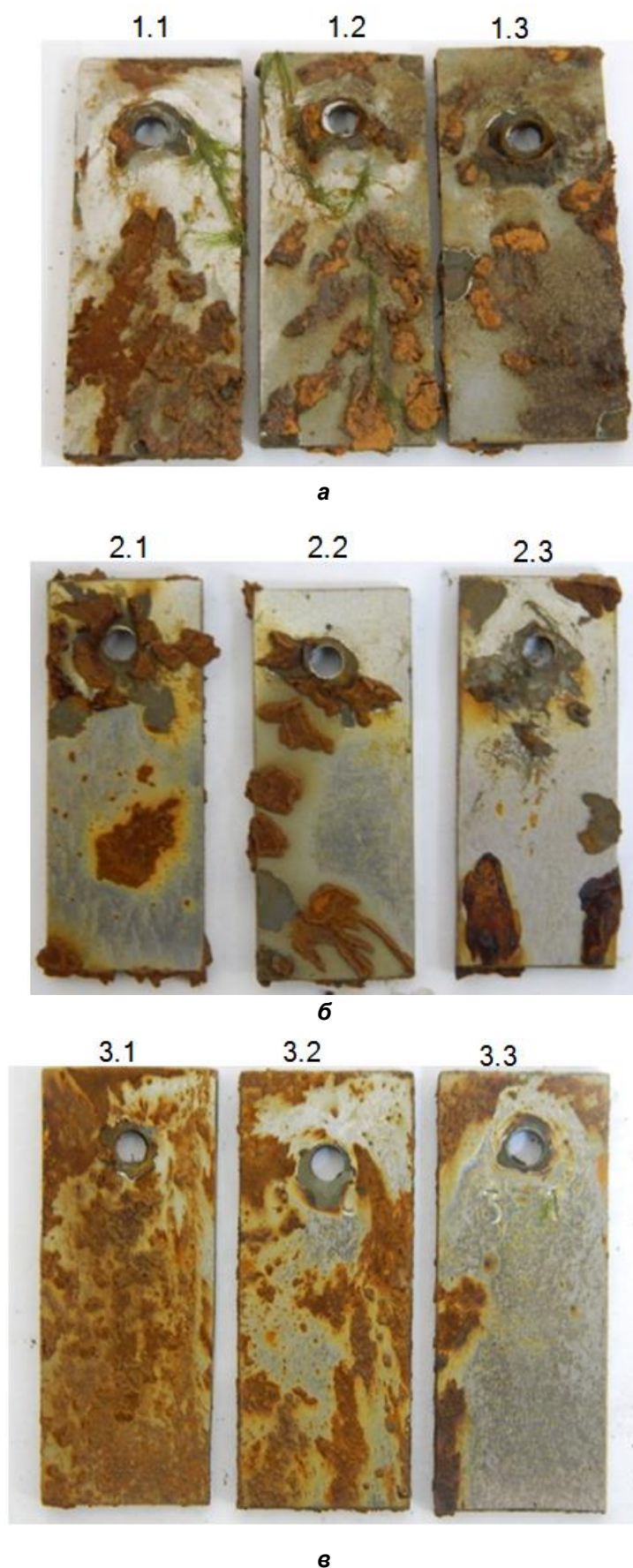
Период испытания	Номер образца	Скорость коррозии, мм/год		Характер коррозии; глубина поражений, мм.
		по образцам	среднее значение	
26.03.2018 г. – 26.04.2018 г.	1.1	0,2310	0,2359	Неравномерный, пятнами; 0,05–0,10
	1.2	0,2500		
	1.3	0,2267		
26.04.2018 г.– 24.05.2018 г.	2.1	0,1962	0,2396	Неравномерный, пятнами; 0,05-0,10
	2.2	0,2683		
	2.3	0,2544		
24.05.2018 г. – 25.06.2018 г.	3.1	0,1222	0,0936	Неравномерный, пятнами; до 0,05
	3.2	0,0900		
	3.3	0,06865		

Мониторинг коррозии металла после обработки оборотной воды реагентами проводился согласно рабочей программе. В качестве образцов для испытания были взяты пластины из углеродистой стали СтЗсп (образцы № 4.1. и 4.2) и латуни Л-68 (образец № 4.3). Образцы были загружены в стенд-змеевик, установленный в здании насосной БОВ-79/1-1. Обработку воды проводили представленными реагентами, которые подавались в 1-ю систему оборотного водоснабжения. Скорость потока составляла 0,3 м/с. Скорость коррозии определялась гравиметрическим методом по ГОСТ 9.908-85, 9.908-85. Испытание длилось в течение 93-х дней (что составило 2232 ч) – с июля по октябрь 2018 г. Обработка образцов после экспозиции проводилась по ГОСТ 9.907-2007. Результаты исследования представлены табл. 3.

Таблица 3

**Скорость коррозии после реагентной обработки в течение 3-х месяцев
(17 июля – 18 октября 2018 г.)**

Место / условия испытания	Номер образца	Скорость коррозии, мм/год	Среднее значение скорости коррозии, мм	Характер коррозии
Водоблок 79/1 / 1-я система, колонка	4.1	0,0023	0,00205	Равномерный, незначительные поражения в местах крепления
	4.2	0,0018		
	4.3	0,0053	0,0053	



*Рис. 1. Вид пластин до проведения реagentной обработки воды:
а – в апреле; б – в мае; в – в июне 2018 г.*

Пластинки после испытания представлены на рис. 2.

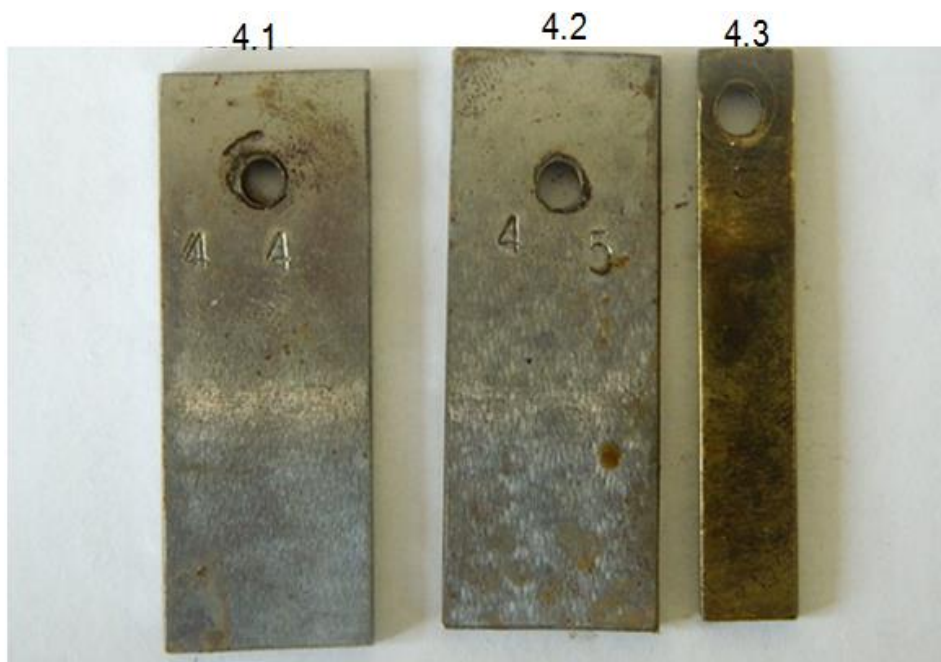


Рис. 2. Вид пластин после испытания (июль–октябрь 2018 г.)

Из представленных данных и рисунков отчетливо видно, как уменьшилась коррозия после проведения реагентной обработки. Скорость коррозии за три месяца с применением биоцида снизилась более чем в 50 раз по сравнению с коррозией, которая происходила за один месяц до использования реагентов.

Выводы

Проведенные исследования показали:

1) применение биоцидов Оптион-Био 1000 и Оптион-Био-2000 существенно снижает скорость биологической коррозии. Результаты за три месяца испытания превосходят результаты за один месяц испытания без биоцида в среднем в 50 раз;

2) биоциды Оптион-Био-1000 и Оптион-Био-2000 соответствуют всем нормативным требованиям в области экологии и охраны труда, экономичны в расходе и стоимости, являются отечественными продуктами. Эти характеристики позволяют рекомендовать данный реагент для использования на всех блоках оборотного водоснабжения компании АО «АНХК», а также на других предприятиях нефтеперерабатывающего комплекса.

Библиографический список

1. Томин В.П. Научные основы и технологические аспекты комплексной противокоррозионной защиты теплообменного оборудования из углеродистых сталей: дисс. ...д-ра техн. наук: 05.17.14. Ангарск, 1998. 239 с.
2. ВУТП-97. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственно-го водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Министерство топлива и энергетики РФ, 1997. 72 с.
3. Алексеев Л.С. Контроль качества воды: учебник. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ИИФРА-М, 2004. 154 с.
4. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Кузинова Т.М. Система защиты от коррозии оборудования переработки нефти. СПб.: Профессия, 2015. 336 с.
5. РД 24.200.16-90. Методы коррозионных испытаний металлических материалов. Основные требования. Оценка результатов; утв. указанием Министерства тяжелого машиностроения СССР от 23.10.1990 г. № ВА-002-1-9906.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Тарасенко Анастасия Сергеевна,

магистрант,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,

e-mail: tarasenko.nastya95@gmail.com

Anastasia S. Tarasenko,

A postgraduate student of magister,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia,
e-mail: tarasenko.nastya95@gmail.com

Губанов Николай Дмитриевич,

кандидат технических наук,
доцент кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,
e-mail: gubanov_nd@istu.edu

Nikolai D. Gubanov,

Cand. Sci. (Technics),
Associate Professor of Chemical Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia,
e-mail: gubanov_nd@istu.edu