



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76039

(13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/50

C23F 11/10

C23F 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ІНГІБІТОРА КОРОЗІЇ-БАКТЕРИЦИДУ ТА СПОСІБ СТРИМУВАННЯ КОРОЗІЇ І РОСТУ СУЛЬФАТВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ БАКТЕРІЙ

1

(21) 20041008475

(22) 18.10.2004

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. №6, 2006р.

(72) Івонін Михайло Володимирович, Заволокін
Василь Іванович, Шукайло Борис Миколайович(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-
ЛЬНІСТЮ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ І ПРОЕКТНИЙ
ІНСТИТУТ "ВОДООЧИСНІ ТЕХНОЛОГІЇ"

(56) SU 191991 A, 26.01.1967

RU 2019519 C1, 15.09.1994

RU 2197605 C2, 27.01.2003

RU 2206363 C1, 20.06.2003

GB 884932, 20.12.1961

(57) 1. Спосіб виготовлення інгібітора корозії - бактерициду, на основі роданистого амонію та кислоти, що включає змішування вихідних інгредієнтів, який **відрізняється** тим, що як вихідний інгредієнт додатково використовують формалін, а роданистий амоній використовують у вигляді водного розчину, і спочатку здійснюють змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну з утворенням полімеру роданистоводневої кислоти і маточника, далі полімер роданистоводневої кислоти відокремлюють від маточника, змішують його з кислотою і додають маточник.

2

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну здійснюють при температурі 15-30°C при мольному співвідношенні роданистого амонію та формальдегіду 1:(1,5-2,0).

3. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що відокремлення полімеру роданистоводневої кислоти від маточника здійснюють шляхом відстоювання та декантації маточника, а змішування полімеру роданистоводневої кислоти з кислотою здійснюють при масовому співвідношенні 1:(4-12).

4. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що як кислоту використовують 70-85%-ний водний розчин фосфорної кислоти або 70-80%-ний водний розчин пірофосфорної кислоти, або 70-80%-ний водний розчин суміші фосфорної та пірофосфорної кислот, або 40-60%-ний водний розчин нітротриметилфосфонові кислоти.

5. Спосіб стримування корозії та росту сульфатвідновлювальних бактерій шляхом введення в оброблюване середовище інгібітора корозії-бактерициду, який **відрізняється** тим, що використовують інгібітор корозії - бактерицид виготовлений за пп.1-4.

6. Спосіб за п.5, який **відрізняється** тим, що інгібітор корозії - бактерицид додають у оброблюване середовище в кількості 2-10мг/л.

Запропоновані винаходи відносяться до технології виготовлення інгібітору корозії-бактерициду та використання інгібітору корозії-бактерициду для захисту металів від сірководневої та солянокислої корозії і стримування росту сульфатвідновлюючих бактерій наприклад, у водних середовищах в системах видобування, транспорту, зберігання та переробки нафти, а також у водооборотних системах нафтопереробних та хімічних промислових підприємств.

Відомий інгібітор корозії-бактерицид, який являє собою продукт виготовлений на основі взає-

модії гетероциклічних азотовмісних сполук і ефіру монохлороцтової кислоти при температурі 120-130°C. (1).

Недоліком інгібітору є його висока коштовність та складність виготовлення, обумовлені високою коштовністю вихідних компонентів та необхідністю використання високих температур.

Відомий також інгібітор корозії, який являє собою продукт взаємодії водного розчину кислої сірчанокислої солі суміші вищих піридинових основ і 5-40%-ного водного розчину роданистого амонію. Інгібітор виготовляють наступним чином. Спочатку

(13) C2

(11) 76039

(19) UA

виготовляють кислу сірчанокислу сіль суміші вищих піридинових основ шляхом змішування суміші вищих піридинових основ з 60-75%-ною сірчаною кислотою протягом 3-4 годин при температурі 15-40°C, а потім до отриманого водного розчину кислоти сірчанокислої солі суміші вищих піридинових основ протягом 20-40 хвилин додають 5-40%-ний водний розчин роданистого амонію і реакцію продовжують 1-2 години при температурі 15-40°C. (2).

Недоліками цього способу виготовлення є складність та небезпечність процесу, обумовлена використанням токсичних вищих піридинових основ.

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, який досягається, до запропонованого винаходу є спосіб виготовлення інгібітору корозії-бактерициду на основі роданистого амонію та кислоти, який включає змішування вихідних інгредієнтів. (3).

Як вихідні інгредієнти використовують роданистий амоній, фосфорну кислоту та уротропін.

Фосфорну кислоту 75-85%-ної концентрації змішують з уротропіном і роданистим амонієм у співвідношенні, рівному 10:1:1 по масі. Реакційну масу нагрівають на водяній бані при 60-80°C протягом 1-2 годин, з поверненням парів, що виділяються.

Виготовлений на основі цього способу інгібітор корозії-бактерицид являє собою продукт взаємодії уротропіну, роданистого амонію та фосфорної кислоти - складна суміш полімерів на основі продуктів гідролізу роданистого амонію та уротропіну жовтуватого кольору суспендована у фосфорній кислоті. Суміш полімерів має молекулярну масу 200-3000д. і наступний елементний склад, в % мас.: С 15,80, S 64,20, N 18,58, H 1,42. Суспензія інгібітору має характерний запах та розшаровується при зберіганні.

Недоліком способу виготовлення інгібітору корозії-бактерициду є значне виділення шкідливих газів та пари, обумовлене використанням підвищених температур (60-80°C) та технологією виготовлення інгібітору, що викликає виділення соляної кислоти та інших домішок з технічної фосфорної кислоти, виділення формальдегіду - продукту кислотного гідролізу уротропіну, та розклад нестійкої роданистоводневої кислоти (HSCN) до синильної (ціанистоводневої або ціанідної) кислоти (HCN).

Крім того, виготовлений таким способом інгібітор характеризується низькою ефективністю дії проти корозії.

В основу, винаходу поставлено задачу удосконалення способу виготовлення інгібітору-бактерициду, в якому, шляхом зміни умов процесу та введення додаткових операцій, забезпечується можливість зниження виділення шкідливих газових викидів та отримання більш ефективного проти корозії інгібітору.

Поставлена задача вирішується тим, що у вихідному способі виготовлення інгібітору корозії-бактерициду на основі роданистого амонію та кислоти, що включає змішування вихідних інгредієнтів, згідно із запропонованим способом, як вихідний інгредієнт додатково використовують формалін, а роданистий амоній використовують у

вигляді його водного розчину, і спочатку здійснюють змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну з утворенням полімеру роданистоводневої кислоти і маточника, далі полімер відокремлюють від маточника, а потім змішують його з кислотою і маточником.

Поставлена задача вирішується також тим, що змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну здійснюють при температурі 15-30°C у мольному співвідношенні роданистий амоній: формальдегід, рівному, 1:(1,5-2,0).

Поставлена задача вирішується також тим, що відокремлення полімеру від маточника здійснюють шляхом відстоювання та декантації маточника, а змішування полімеру роданистоводневої кислоти з кислотою здійснюють у ваговому співвідношенні рівному 1:(4-12).

Поставлена задача вирішується також тим, що як кислоту використовують фосфорну кислоту 70-85%-ної концентрації, або 70-80%-ний водний розчин пірофосфорної кислоти, або 70-80%-ний водний розчин суміші фосфорної та пірофосфорної кислоти, або 40-50%-ний водний розчин нітрлотриметилфосфонової кислоти.

Технічний результат запропонованого способу заключається в підвищенні техніки безпеки процесу та можливості отримання більш ефективного проти корозії інгібітору.

В порівнянні з прототипом запропонований спосіб є:

- екологічно безпечним через зниження виділення шкідливих газів та пари. Тому, що процес ведуть при температурі навколишнього середовища (20-30°C) і спочатку отримують полімер у водному розчині шляхом взаємодії водних розчинів роданистого амонію та формаліну, далі полімер відокремлюють від маточника - водного розчину уротропіну, а потім послідовно змішують його з кислотою і маточником;

- більш технологічним, через здійснення процесу в м'яких умовах з використанням водних розчинів роданистого амонію та формаліну;

- більш ефективним, тому що він забезпечує отримання більш ефективного проти корозії інгібітору за рахунок уротропіну, який утворюється в процесі взаємодії роданистого амонію та формаліну;

- та дешевим, за рахунок використання більш дешевого вихідного інгредієнта формаліну замість уротропіну та значно меншого використання фосфорної кислоти.

Запропонований спосіб являє собою безвідходну технологію.

Отриманий інгібітор являє собою суспензію полімеру жовтого кольору у фосфорній кислоті та маточнику - водному розчину уротропіну. Суспензія має характерний запах та розшаровується при зберіганні.

Запропонований спосіб виготовлення інгібітору корозії-бактерициду включає наступні стадії:

- змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну з утворенням полімеру роданистоводневої кислоти і маточника,

- відокремлення полімеру від маточника,

- змішування полімеру з кислотою і маточником.

Причому, змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну здійснюють при температурі 15-30°C, мольному співвідношенні роданистий амоній: формальдегід, рівному, 1:(1,5-2,0). В процесі змішування протікає реакція з утворенням маточника - водного розчину уротропіну і роданистоводневої кислоти, яка полімеризується з утворенням осада полімеру роданистоводневої кислоти.

Відокремлення полімеру від маточника здійснюють шляхом відстоювання та декантації маточника. Полімер роданистоводневої кислоти має жовтий колір.

Змішування полімеру роданистоводневої кислоти з кислотою здійснюють у ваговому співвідношенні рівному 1:(4-12). Далі, до отриманої суспензії полімеру у кислоті додають маточник і знову змішують.

Як кислоту використовують фосфорну кислоту 70-85%-ної концентрації, або 70-80%-ний водний розчин пірофосфорної кислоти, або 70-80%-ний водний розчин суміші фосфорної та пірофосфорної кислоти, або 40-50%-ний водний розчин нітрилотриметилфосфонової кислоти.

Запропонований спосіб пояснюється конкретним прикладом виготовлення інгібітору-бактерициду.

Відомий також спосіб стримування корозії і росту сульфатвідновлюючих бактерій який включає введення в оброблюване середовище інгібітору корозії-бактерициду. (3).

Як реагент проти корозії і бактерицид використовують продукт взаємодії уротропіну, роданистого амонію і фосфорної кислоти.

Недоліком способу є низька ефективність дії інгібітору проти корозії. В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу стримування корозії та росту сульфатвідновлюючих бактерій в якому, шляхом зміни умов відомого способу забезпечується можливість підвищення ефективності дії інгібітору проти корозії.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі стримування корозії та росту сульфатвідновлюючих бактерій шляхом введення в оброблюване середовище інгібітору корозії-бактерициду, згідно із запропонованим винаходом використовують інгібітор корозії-бактерицид виготовлений на основі водного розчину роданистого амонію, формаліну і кислоти шляхом змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну з утворенням полімеру роданистоводневої кислоти і маточника, відокремлення полімеру від маточника та наступного змішування полімеру з кислотою і маточником.

Поставлена задача вирішується також тим, що змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну здійснюють при температурі 15-30°C у мольному співвідношенні роданистий амоній: формальдегід, рівному, 1:(1,5-2,0).

Поставлена задача вирішується також тим, що відокремлення полімеру від маточника здійснюють шляхом відстоювання та декантації маточника, а змішування полімеру роданистоводневої кислоти з кислотою здійснюють у ваговому співвідношенні рівному 1:(4-12).

Як кислоту використовують фосфорну кислоту

75-85%-ної концентрації, або 70-80%-ний водний розчин пірофосфорної кислоти, або 70-80%-ний водний розчин суміші фосфорної та пірофосфорної кислоти, або 40-60%-ний водний розчин нітрилотриметилфосфонової кислоти.

Поставлена задача вирішується також тим, що інгібітор корозії-бактерицид додають у оброблюване середовище в кількості 2-10мг/л.

Технічний результат запропонованого винаходу заключається в підвищенні ефективності захисту металів від сірководневої та солянокислотної корозії у водних середовищах в системах видобування, транспорту, зберігання та переробки нафти а також у водооборотних системах нафтопереробних та хімічних промислових підприємств.

Використання запропонованого інгібітору в аналогічних умовах з прототипом (3) забезпечує зниження швидкості стартової корозії (корозії за перші 5-15 днів після введення інгібітору) зразків сталі 3 майже в 10 разів з 0,2-0,5мм/рік до 0,02-0,04мм/рік проти з 0,2-0,5мм/рік до 0,1-0,2мм/рік.

Перевагою запропонованого винаходу є також зниження вартості стримування корозії через використання більш дешевого інгібітору-бактерициду.

Спосіб стримування корозії та росту сульфатвідновлюючих бактерій включає введення інгібітору корозії-бактерициду в оброблюване середовище - водооборотну систему промислового підприємства. Використовують інгібітор корозії-бактерицид виготовлений на основі роданистого амонію, формаліну і кислоти, шляхом змішування водного розчину роданистого амонію та формаліну з утворенням полімеру роданистоводневої кислоти і маточника, відокремлення полімеру від маточника та наступного; змішування полімеру з кислотою і маточником.

Інгібітор вводять в оброблюване середовище з розрахунку 2-10мг інгібітору на літр води.

Запропонований винахід пояснюється конкретним прикладом способу виготовлення інгібітору корозії-бактерициду і способу стримування корозії та росту сульфатвідновлюючих бактерій у воді, відібраний з водооборотної системи Лисичанського нафтопереробного заводу з використанням зразків металів з вуглецевої сталі 3.

Приклад

В реакційну колбу, оснащену мішалкою, завантажують 204,2г водного розчину роданистого амонію, який містить 125,6г (1,6)моля роданистого амонію. Вмикають мішалку, і поступово додають 201,8г 37%-ного формаліну, який містить 74,4г (2,47моля) формальдегіду. Мольне співвідношення роданистого амонію до формальдегіду становить 1:1,54. Перемішування здійснюють при температурі навколишнього середовища 20°C протягом 1,5-2-х годин до досягнення рН в межах 1,5-4,0. Далі реакційну масу відстоюють і зливають верхній шар маточника - водного розчину уротропіну -130,3г. Відокремлений вологий порошок жовтого кольору, що залишився у колбі - полімер роданистоводневої кислоти вагою 275г. Полімер має наступний елементний склад, в % мас.: С-36,08-36,53, S-29, N 26,52, H-4,08, решта - домішки.

У реакційний стакан завантажують 1621,12г 85%-ної фосфорної кислоти і порціями заванта-

жують 275г полімеру роданистоводневої кислоти. Вагове співвідношення полімер:кислота становить 1:6. Можливість завантаження наступної порції визначають по зовнішньому вигляду реакційної маси, яка повинна бути однорідного жовтого кольору. По закінченні дозування порошку полімеру в отриману суспензію додають маточник - водний розчин уротропіну. Реакційну масу перемішують до однорідності.

Готовий інгібітор являє собою суспензію жовтого кольору з характерним запахом. Отриманий інгібітор додають в промислову воду оборотної системи, яка містить культуру сульфатвідновлюючих бактерій *Desnifovibrio desulfuricans*, штам 2198.

Ефективність отримання росту сульфатвідновлюючих бактерій визначають з допомогою відомої методики з дослідження проб у підживлюючому середовищі Інверсона. Ступінь отримання росту бактерій становить 100%.

Корозійну активність водооборотної системи визначають з допомогою гравіметричних досліджень у промислових водах наступного складу, в мг/л: хлор іонів -1200, сульфат іонів -1050, іонів кальцію - 230, іонів магнію - 100, рН води =8,4. В цю воду додають інгібітор з розрахунку 10мг/л. Швидкість корозії зразків вуглецевої сталі в перші 10 днів складає 0,02-0,04мм/рік.