



НАО "КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА"

Солодовникова А. В.

«ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
АКТИВНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ТОО «ТЕНГИЗШЕВРОЙЛ» (ТШО)»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Алматы 2019

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ




ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
АКТИВНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ТОО «ТЕНГИЗШЕВРОЙЛ» (ТШО)»

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Выполнил выпускник:  Солодовникова А. В.

Научный руководитель:  д.т.н., проф., ассоц. проф. Капралова В. И.

Нормоконтролер:  тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

50 бет, 4 сурет, 12 кесте, 60 қолданылған дереккөз.

Түйін сөздер: «Теңізшевройл» ЖШС, технологиялық су, коррозия, коррозиялық ингибиторлар.

Жұмыстың мақсаты - «Теңізшевройл» ЖШС-нің (ТШО) технологиялық суларының гидрохимиялық сипаттамаларын зерттеу, олардың коррозиялық белсенділігін анықтау және оларды белгілі бір фосфат тежегіштерін қолдану арқылы азайту мүмкіндігін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері: судың катион-анион құрамын анықтау әдістерін әзірлеу; ТШО технологиялық суларының гидрохимиялық сипаттамаларының мониторингі; Ланжелье қанықтыру индексі қолданумен ТШО технологиялық суларының коррозиялық белсенділігін анықтау; ТШО технологиялық суларының коррозиясын төмендету үрдісіне қатысты кейбір фосфат реагенттерінің ингибирлеу қабілетін зерттеу.

Қолданылған әдістер: титриметрия, спектрометрия, гравиметрия.

Нәтижелері: «Теңізшевройл» ЖШС технологиялық судың гидрохимиялық параметрлерін талдау жүргізілді және «Теңізшевройл» ЖШС-нің технологиялық суының коррозиялық белсенділігін көрсететін нәтижелерге сәйкес, Ланжелье қанықтыру индексі -0,8 есептелді. 50 мг/л концентрациясы кезінде полифосфат коррозия ингибиторының қолданылуы 51,3% қорғаныс әсері бар тотықсызданбаған болаттың БЗ коррозия жылдамдығын 4 есе азайтқаны көрсетілген.

РЕФЕРАТ

50 стр., 4 рисунка, 12 таблиц, 60 использованных источников.

Ключевые слова: ТОО «Тенгизшевройл», технологическая вода, коррозионная активность, ингибиторы коррозии.

Цель работы - изучение гидрохимических характеристик технологических вод ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО), определение их коррозионной активности и исследование возможности ее снижения путем применения некоторых фосфатных ингибиторов.

Задачи работы: отработка методик определения катионно-анионного состава воды; мониторинг гидрохимических характеристик технологических вод ТШО; определение коррозионной активности технологических вод ТШО по индексу насыщения Ланжелье; исследование ингибирующей способности некоторых фосфатных реагентов применительно к процессам снижения коррозионной активности технологических вод ТШО.

Использованные методы: титриметрия, спектрометрия, гравиметрия.

Результаты: проведен анализ гидрохимических показателей технологической воды ТОО «Тенгизшевройл», по полученным результатам рассчитан индекс насыщения Ланжелье, равный -0,8, что свидетельствует о коррозионной активности технологической воды ТОО «Тенгизшевройл». Показано, что использование ингибитора коррозии полифосфата при концентрации 50 мг/л снижает скорость коррозии нелегированной стали Ст3 в 4 раза, при степени защитного действия 51,3%.

ABSTRACT

50 pages, 4 figures, 12 tables, 60 used sources.

Key words: «Tengizchevroil» LLP, process water, corrosivity, corrosion inhibitors.

The purpose of the work is to study the hydrochemical characteristics of the process water of «Tengizchevroil» LLP (TCO), determine their corrosive activity and study the possibility of reducing it through the use of certain phosphate inhibitors.

Objectives of the work: development of methods for determining the cation-anion composition of water; monitoring of hydrochemical characteristics of TCO process waters; determination of corrosion activity of TCO process waters using Langelier saturation index; study of the inhibiting ability of some phosphate reagents in relation to the processes of reducing the corrosiveness of TCO process waters.

Used methods: titrimetry, spectrometry, gravimetry.

Results: the analysis of hydrochemical parameters of process water of «Tengizchevroil» LLP was carried out, and a Langelier saturation index of -0.8 was calculated according to the results, which indicates the corrosive activity of process water of «Tengizchevroil» LLP. It is shown that the use of a polyphosphate corrosion inhibitor at a concentration of 50 mg/l reduces the corrosion rate of non-alloyed steel St3 4 times, with a degree of protective action 51.3%.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	6-8
1 Литературный обзор	9
1.1 Особенности систем производственного водоснабжения	9-10
1.2 Основные характеристики качества воды природных источников и их сопоставление с нормативными требованиями	10 -14
1.3 Коррозия и ее виды	14-16
1.4 Ингибиторы коррозии	16-17
1.5 Способы защиты трубопроводов от коррозии	17-18
1.6 Система коррозионного мониторинга промышленных стальных водопроводов	18-19
1.7 Причины отложения солей на внутренней поверхности трубопроводов нефтепромыслов	19-22
1.8 Методы борьбы с солеотложениями на поверхностях технологического оборудования и трубопроводов	22-25
1.9 Анализ литературного обзора	25
2 Методы и методики исследований	26
2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа	26
2.2 Методика проведения экспериментов	26-35
3 Экспериментальная часть	36
3.1 Характеристика источников водоснабжения Тенгизского месторождения	36-37
3.2 Изучение гидрохимической характеристики технологической и технической воды ТШО	37-39
3.3 Определение коррозионной активности технологической воды с использованием индекса Ланжелъе	39-42
3.4 Изучение возможности снижения коррозионной активности технологических вод ТШО	42-45
Заключение	46
Список использованной литературы	47-50

ВВЕДЕНИЕ

Химическая индустрия считает крупнейшей сферой употребления воды. Вода употребляется нами фактически во всех химических производствах для различных выпусков продукции. На отдельных химических предприятиях использование воды достигает 1 миллионов литров в день. В настоящее время вода является одним из важнейших элементов химического производства и этому послужил ряд причин:

- присутствие целого ряда значимых свойств (высочайшая теплоемкость, малая вязкость, невысокая температура кипения);
- невысокая стоимость (издержки идут только на извлечение и очистку);
- нетоксичность;
- удобство использования в производстве и транспортировки [1].

Проблема обеспечения качественной водой предприятий химической промышленности является важной актуальной проблемой экономики не только Казахстана, но и всех промышленно-развитых стран.

На предприятиях, связанных с химическим производством, вода применяется в следующих вариантах:

- 1) Растворитель жестких, водянистых и газообразных смесей;
- 2) среда для осуществления физических и автоматических действий;
- 3) промывная вода для газов;
- 4) экстрагент и абсорбент разных препаратов;
- 5) теплоноситель и хладогент для подогрева и остывания оборудования;
- б) сырье и реагент для изготовления разной химической продукции [2].

Если говорить об объемах употребления воды химической индустрией, то тут все будет зависеть от вида производства, и количество потребляемой воды будет колебаться в широких пределах. Например, расходные коэффициенты по воде для производства серной кислоты составляют 350 м³/тонну, а для ацетилена – 1340 м³/тонну [2].

Огромный расход технологической воды, а также большой объем сточных вод, которые сбрасываются химическими предприятиями, определяет первостепенную задачу оптимального применения водных ресурсов в химической и нефтехимической промышленности и обеспечения качества используемой воды [3].

Множественное применение одной и той же воды различными специальными установками, цехами и химическими предприятиями, безусловно, являются важнейшим аспектом оптимального применения водных ресурсов. В водооборотных циклах происходит многочисленное использование воды в отсутствие загрязненных стоков в водоемы, а подпитка свежей водой, урезана лишь технологическими превращениями и природными потерями [3].

В связи с вышеизложенным, соблюдение требований к количеству и качеству подаваемой воды является важной актуальной задачей систем

водоподготовки промышленных предприятий. Исполнение данных требований системой водоснабжения гарантирует нормальную работу предприятия и соответственное качество издаваемой продукции. Неудовлетворительное исполнение системой водоснабжения установленных требований может привести не только к ухудшению качества продукции или к поднятию на нее цен, но и в ряде случаев к порче оборудования, и в том числе к опасным авариям [4].

Расход воды для промышленных целей ориентируется на технические расчеты, подобно количеству горючего, пара, электроэнергии, и в значимой степени находится в зависимости от принятой технологической схемы, вида применяемого аппаратного оформления и др. [5].

Специфической чертой промышленного водоиспользования считается зависимость объема потребляемой воды от ее качества и ее гидрохимических характеристик. Иначе говоря, минимального содержания в используемой воде разных частиц. Примером послужит вода, используемая для охлаждения: она не должна загрязнять трубки холодильников и не обладать коррозионными свойствами. Большая жесткость охлаждаемой воды создает вероятность активного отложения солей на стенках холодильников. Для многих нефтехимических и химических производств необходимо устранение из воды разных солей, глубочайшее осветление воды, удаление из нее растворенных газов и т.п. [4].

Для обеспечения необходимой надежности систем производственного водоснабжения в коррозионном отношении большую роль играют гидрохимические характеристики, так как трубопроводы систем промышленного водоснабжения зачастую изготавливают из нелегированной стали, имеющую низкую коррозионную стойкость [4].

Изменение регламентированного режима подачи воды вследствие коррозионных поражений трубопроводов приводит к серьезным авариям технологического оборудования и сопровождается большими материальными потерями. Известно, что при повышении концентрации хлорид-ионов от 0 до 3% скорость коррозии железа в нейтральной среде резко возрастает. Фосфат - и гидрокарбонат-ионы, напротив, тормозят коррозионный процесс. Поэтому протекание процесса коррозии зависит не только от общего солесодержания, но и от качественного состава природных и сточных вод и содержания отдельных компонентов [4].

Коррозия по масштабам своего отрицательного влияния на экономику сравнима со стихийным бедствием. Разрушительно коррозионное растрескивание, не имеющее равных по числу аварий и связанному с ними ущербу. В таких случаях потери металла не самое главное. Теряется не просто металл. Затраты на ремонт принято называть прямыми потерями от коррозии. Они во много раз выше стоимости потерянного в результате коррозии металла [4].

Объемы ремонтных работ, а, следовательно, прямых потерь коррозии, огромны. В общих затратах на капитальные ремонты они составляют (%): в

трубопроводном транспорте - 85; химической промышленности - 40; нефтеперерабатывающей - свыше 25 и морском флоте – более 35 [4].

Таким образом, обеспечение высокой надежности систем производственного водоснабжения необходимо и с социальной, и с экономической точки зрения [4].

Особенно актуальна проблема качества воды для нефтепромыслов нашей республики, которые сконцентрированы в основном в маловодных регионах Западного Казахстана, и в частности, для крупнейшего нефтедобывающего предприятия Казахстана СП ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО) [4].

В связи с вышеизложенным **целью данной дипломной работы** является изучение гидрохимических характеристик технологических вод ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО), определение их коррозионной активности и исследование возможности ее снижения путем применения некоторых фосфатных ингибиторов.

Объектом исследования является технологическая вода ТШО.

Для достижения поставленной цели в **задачи дипломной работы** входило:

- отработка методик определения катионно – анионного состава воды;
- мониторинг гидрохимических характеристик технологических вод ТШО;
- определение коррозионной активности технологических вод ТШО с использованием индекса насыщения Ланжелье;
- исследование ингибирующей способности некоторых фосфатных реагентов применительно к процессам снижения коррозионной активности технологических вод ТШО.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что впервые будут определены зависимости коррозионной стойкости нелегированной стали от состава и концентрации фосфорных ингибиторов коррозии металлов в технологической воде ТШО.

Практическая значимость полученных результатов заключается в прогнозной оценке коррозионного состояния технологических трубопроводов нефтегазоперерабатывающего комплекса месторождения Тенгиз.

1 Литературный обзор

1.1 Особенности систем производственного водоснабжения

Вода в химической индустрии нужна для предотвращения пожаров, проведения различных технологических процессов, лабораторных исследований, питьевой необходимости [6].

Коэффициент полезного действия любого производственного процесса будет зависеть от качественных характеристик подаваемой воды. Себестоимость выпускаемой продукции соответствует свойствам используемой воды и ее расходами, а также зависит от системы водоснабжения. Использование несоответствующей воды однозначно приведет к возникновению недочетов в виде плохого качества продукции, огромных затрат топливных и электрических ресурсов, понижение мощности оборудования и, следовательно, конечной аварии. Для того чтобы обеспечить надежное и высококачественное обеспечение химических предприятий водой, должна быть создана индивидуальная система водоснабжения [6].

Для многих крупных предприятий требуется достаточно большие расходы воды, поэтому местных водных источников оказывается недостаточно. Расположение многих производственных предприятий ориентируется на наличие источника сырья, месторождений полезных ископаемых, местного топлива и др. [7].

Достаточно продолжительное время для систем производственного водоснабжения, в качестве главного ресурса, использовалась свежая вода, которая проходила очистку на соответствующих очистных сооружениях. Через технологический цикл образовались сточные воды. Промышленные сточные воды подвергаются очистке с городскими сточными водами или отдельно на очистных сооружениях предприятий. Сточные воды перед сбросом в водоем разбавляются водой: для нефтеперерабатывающей промышленности до 55 раз, целлюлозно-бумажной 20—40, для производств синтетического волокна 10—15, синтетического каучука до 2000, минеральных удобрений 10, для азотной промышленности 10 и кожевенной 20 раз [8].

В промышленности широко используют обратное водоснабжение и повторное использование воды. Эта необходимость вызвана большим недостатком водных ресурсов и резким уменьшением стоков. Необходимо ограничение затрат «свежей» воды как с экономической точки зрения, так и с гигиенической. Целесообразное использование природной воды в промышленности может в некоторых случаях благоприятно повлиять на создание полностью замкнутых циклов водооборота, при наличии которых требуются минимальные отборы свежей воды из источника. Однако в реальных условиях, в присутствии различных мешающих факторов, таких как требования, к качеству использованной воды и различного качества стоков, зависящих от составов цехов предприятия, системы оборотного водоснабжения модифицируются и усложняются [9].

В действительности на производстве широко используются системы последовательного использования воды. Данные системы образуются, когда качество воды, сбрасываемой одним потребителем, допускает ее использование другими потребителями [10].

1.2 Основные характеристики качества воды природных источников и их сопоставление с нормативными требованиями

Основные свойства воды характеризуются ее составом. Состав воды обуславливает ее пригодность, признаки, оценивающие само качество воды [11].

Проанализировав водные источники, можно обнаружить различного рода вещества и микроорганизмы. Предоставление соответствующей верной характеристики воды должно быть готово в течение довольно долгого промежутка времени, чтобы можно было учесть сезонные и другие характерные для данного источника изменения качества воды. Отбор проб из источника и оценка качества воды производится в соответствии с ГОСТ 18963-73 «Вода питьевая. Методы санитарно-бактериального анализа» [12].

Соответствующие меры по очистке воды определяются путем соотношения качественных характеристик воды выбранного источника с требованиями, которые ставят потребители к качеству воды. Требования к качеству воды, подаваемой для питьевых нужд населения, установлены ГОСТ 2874-73 «Вода питьевая» М.: Госстандарт [13]. Требования к качеству воды, используемой для различных производственных нужд, устанавливаются различными ведомственными нормами и техническими условиями [14].

Основной характеристикой воды является присутствие неорганических и органических веществ, различных микроорганизмов. Водные примеси существуют в трех состояниях: а) во взвешенном – в виде отдельных частиц; б) в коллоидном; в) в растворенном [14].

Основными физическими, химическими и бактериологическими характеристиками воды являются следующие параметры [14]:

1.2.1 Содержание взвешенных веществ. Мутность. Количественное содержание взвешенных веществ в воде определяют весовым методом или способом определения мутности воды [15].

В воде находятся различные механические примеси, которые создают своим присутствием мутность воды. Это неорганические вещества, т.е. песок, глина, а также органические вещества, например, частицы планктона, водорослей и т.д. [16].

Мутность воды можно определить с помощью специального прибора под названием мутномер. Для нахождения значения мутности используют приборы, принцип действия которых основан на действии фотоэлементов, - нефелометры [17].

Прозрачность воды находят, используя, цилиндр, стеклянную трубу с сантиметровой шкалой. Измерение проводят путем нахождения толщины слоя воды, через который можно обнаружить черный крестообразный знак, толщиной 1 мм или используют специальный шрифт [18].

Множество промышленных клиентов применяют воду с содержанием взвешенных веществ более высоким в сравнении с регламентированным стандартом для питьевой воды. Тем не менее, для некоторых из них, потребление мутной воды нежелательно [19].

Поэтому, потребление воды, которая содержит в себе различные механические примеси, приводит к засорению охлаждающего оборудования за очень короткий срок [20].

1.2.2 Цветность. Различные тона смешения желтого и коричневого цвета воды природных источников поясняется наличием в воде темноокрашенных органических соединений, а также трехвалентное железо [21].

Измерить цветность можно в градусах, используя платиново - кобальтовую шкалу. Принцип действия шкалы основан на сравнении исследуемой воды с водой, имеющую стандартную цветность.

Применяют воду с существенным значением цветности на тех предприятиях, где идет непосредственный контакт воды с изделиями в ходе их производства, что приводит к ухудшению качества выпускаемого товара [22].

1.2.3 Запахи и привкусы воды. Наличие запахов и привкусов у воды указывает на присутствие растворенных газов, минеральных солей, органических веществ и микроорганизмов. У болотных, торфяных вод, у вод, содержащих сероводород, имеется запах и привкус [23].

Для того чтобы, оценить запах и привкус воды используют условную шкалу, оцениваемую в пять баллов. Во многих случаях использование воды для промышленных целей запах и вкус воды сами по себе малозначимые. При всем этом, их нахождение в воде говорит о наличии нежелательных механических частиц [24].

1.2.4 Температура воды. В течение года температура воды поверхностных источников изменяется в широких диапазонах. Воды подземные, в частности артезианские, имеют постоянно температуру около - 8-12 °С на протяжении всего года [25].

Для многих промышленных пользователей температура воды играет огромную значимость. Например, низкая температура воды, служащая для охлаждения или конденсации пара, позволяет уменьшить количество расходуемой воды [26].

1.2.5 Жесткость воды. Такое явление как жесткость воды является следствием наличия в ней солей кальция и магния. Жесткость бывает *карбонатной*, то есть ее можно определить по наличию в воде двууглекислых солей кальция и магния, и *некарбонатной*, которая возникает при содержании в воде других солей кальция и магния [27].

Использование жесткой воды для промышленных целей не допустимо, из-за возникновения негативных последствий. Поэтому применение жесткой воды недопустимо для питания паровых котлов, для некоторых отраслей текстильной и бумажной промышленности, предприятий искусственного волокна и др. [27].

1.2.6 Содержание газов. В воде природных источников находятся следующие газы: кислород (O_2), двуокись углерода (CO_2) и сероводород (H_2S) [28].

Нахождение кислорода и двуокиси углерода даже в масштабных количествах не влияет на качество питьевой воды, но является причиной возникновения коррозии металлических стенок труб, резервуаров, котлов. Коррозия возрастает с увеличением температуры воды, а также при движении ее. При большом содержании в воде опасного количества двуокиси углерода коррозии подвергаются стенки бетонных труб и резервуаров. В питательной воде паровых котлов среднего и высокого давления наличие кислорода не разрешается [28].

Наличие H_2S служит причиной возникновения неприятного запаха и, конечно, вызывает коррозию металлических стенок труб, баков и котлов. Именно поэтому сероводород не должен находиться в воде, применяемой для питьевых нужд [28].

1.2.7 Содержание железа. Железо в воде подземных источников находится в виде двухвалентного железа. В некоторых случаях железо содержится и в поверхностных водах в различных формах [29].

Однозначно, наличие железа в воде придает ей неприятный вкус, является причиной отложения осадка и засорение водопроводных труб.

В промышленности, где вода применяется для промывки выпускаемого товара, в период его непосредственного производства, в основном в текстильной промышленности, даже небольшое количество железа в воде приводит к снятию с производства продукта [29].

1.2.8 Содержание азотистых соединений. Присутствие азотосодержащих соединений-нитратов (NO_3^-), нитритов (NO_2^-) и аммонийных солей (NH_4^+) в поверхностных и подземных водах может возникать из-за загрязнения этих вод сточными водами. При этом аммонийные соединения указывают на свежее загрязнение, а наличие нитритов на относительно недавнее загрязнение, уже ликвидированное загрязнение сточными водами [30].

1.2.9.Содержание сульфатов и хлоридов. Некарбонатная жесткость образуется при наличии сульфатов кальция и магния. Хлорид кальция $CaCl_2$ вызывает некарбонатную жесткость воды. По ГОСТ 2874-73 предельно допустимое количество в воде сульфатов (SO_4^{2-}) не выше 500мг/л, а хлоридов (Cl^-) - 350мл/л [31].

1.2.10 Содержание веществ (сухой остаток). Общее содержание частиц, находящихся в воде в растворенном состоянии, выражается сухим остатком, полученным в результате выпаривания очищенной воды. Сухой

остаток не должен превышать 1000мг/л и в особых случаях 1500мг/л в хозяйственно-питьевой воде источника [32].

1.2.11 Активная реакция воды. Концентрация веществ водородных ионов рН определяет ее активную реакцию. При нейтральной реакции рН=7, при кислой реакции рН<7, при щелочной реакции рН>7 [33].

Для безошибочной оценки качества воды, действия ее на водопроводные сооружения и выбора метода очистки нужно располагать данными об рН воды источника в разные промежутки времени. При кислой реакции воды (низкое значение рН) изрядно повышается ее корродирующее действие на сталь и бетон [33].

1.2.12 Карбонаты и двуокись углерода. Диоксид углерода, как правило, фигурирует во всех природных водах. Оксид встречается в виде недиссоциированной формы, гидрокарбонат и карбонат ионов. Растворенная газообразная форма диоксида углерода CO_2 в воде частично гидратируется, образуя очень мало диссоциированную угольную кислоту H_2CO_3 . Данная форма называется свободной двуокисью углерода. Находящиеся в гидрокарбонат и карбонат ионах (HCO_3^- , CO_3^{2-}) доли CO_2 называются бикарбонатной (гидрокарбонатной) и карбонатной двуокисью углерода. Общее содержание всех трех форм CO_2 называется «общей двуокисью углерода» [34].

На практике можно считать, что рН = 4,5 является лимитом для существования гидрокарбонатной двуокиси углерода, а значение рН = 8,3 является границей присутствия свободной и карбонатной CO_2 . Соотношение различных форм CO_2 в воде в зависимости от рН представлено в таблице 1 [35].

Таблица 1 - Зависимость содержания отдельных форм CO_2 от рН (при 25 °С)

Форма	Содержание отдельных форм CO_2 , %								
Свободная	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
Гидрокарбонатная	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,5	14,3
Карбонатная	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7
рН	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11

В большинстве случаев природные воды, исключая свободную форму CO_2 атмосферного происхождения, состоят из бикарбонат - ионов, которые находятся в равном соотношении с эквивалентным количеством ионов кальция и магния. Количество свободной CO_2 меняется под действием окружающей среды. Содержание свободного диоксида углерода уменьшается из-за усиленного фотосинтеза. Причиной роста может служить биохимическое разложение органических веществ, а лишние количества уходят при контакте воды с атмосферой [35].

Концентрации свободной и гидрокарбонатной CO_2 в глубинных и минеральных водах имеют только высокие значения, вдобавок в этих водах

можно встретить и углекислые соли щелочных металлов. В загрязненных сточных водах равновесное соотношение форм CO_2 обычно не выполняется. В отдельных формах данных вод карбонаты, гидрокарбонаты и растворенная CO_2 находятся в большом содержании, как загрязняющие вещества [35].

Большое количество свободной CO_2 является причиной образования агрессивной воды по отношению к строительным материалам и к металлам. Структура материала нарушается из – за присутствия растворимых гидрокарбонатов. Агрессивное действие воды зависит от общего равновесия форм CO_2 , температуры, других веществ, присутствующих в воде и т. д. Негативно проявляется лишь часть присутствующей в воде свободной CO_2 , величина которой будет зависеть от содержания гидрокарбонатной CO_2 и называется «агрессивной двуокисью углерода». Агрессивная CO_2 – это CO_2 , негативно настроенная к карбонату кальция – главной составной части бетона [36].

Найти двуокись углерода достаточно сложно. Свободную CO_2 проще всего определить ацидиметрическим, а ионные формы алкалометрическим методом. Данные методы неспецифичны и надежность результатов ограничены многочисленными мешающими факторами [35].

Газометрический метод позволяет наиболее точно определить общую двуокись углерода. Используя результат данного определения и величину pH можно рассчитать содержание отдельных форм CO_2 . Тем не менее, этот метод нельзя принять в качестве унифицированного метода из – за его большой сложности. Вследствие этого нельзя включить в число стандартных методов и определение высоких концентраций свободной CO_2 . Обычно, если требуется произвести данное определение, следует пользоваться каким – либо специальным методом. Для нахождения форм CO_2 предполагается расчет, производимый на основании некоторых вспомогательных величин. Однако такой расчет может быть недостоверным. В случае исследования чистых вод, не содержащих помимо различных форм CO_2 буферных веществ свободных кислот и т. п., метод расчета считается надежным. В иных случаях не рекомендуется использовать метод вычисления отдельных форм CO_2 [35].

При определении больших концентраций гидрокарбонатов и карбонатов встречающихся в некоторых видах сточных вод, используют приблизительный метод осаждения всех форм CO_2 хлоридом кальция. Агрессивный оксид углерода следует устанавливать особым способом: либо расчетом, либо по методу Гейера [35].

1.3 Коррозия и ее виды.

Коррозия – это дезинтеграция различных металлов, их сплавов под химических воздействием окружающей среды. Из - за коррозии происходит переход металлов в ионное состояние и утрачивает соответствующие ему характеристики. Существуют случаи, в которых применять понятие «коррозия» не рекомендуется. К примеру, окисление металла требуется для

выполнения какого – либо химико - технологического процесса. Будет считаться большой ошибкой говорить о коррозии растворимого анода в гальванической ванне, так как анод должен окисляться, направляя ионы в раствор, для того чтобы происходил требуемый процесс. При выполнении алюмотермического процесса также не следует говорить о коррозии. Однако во всех подобных случаях происходит окисление металла [37].

Трудности, связанные с защитой металлов от коррозии всегда имели место в истории. Человечество пыталось защитить металлы от коррозии, используя жир, масла. Немного позже люди начали покрывать поверхность металла другими металлами. Наиболее применяемым стало легкоплавкое олово, которое использовалось еще во времена историка Геродота. Основной целью всех является детальное понимание процесса коррозии, а также поиски новых решений, замедляющих данный процесс. Коррозия металлов непосредственно связана с основой нашей природы. Процесс коррозии невозможно полностью убрать, однако возможно его замедлить [38].

В настоящее время принято несколько видов коррозии, которые зависят от многих параметров, таких как тип разрушения, механизм, площадь повреждения, скорость распространения в соответствии с рисунком 1 [39].

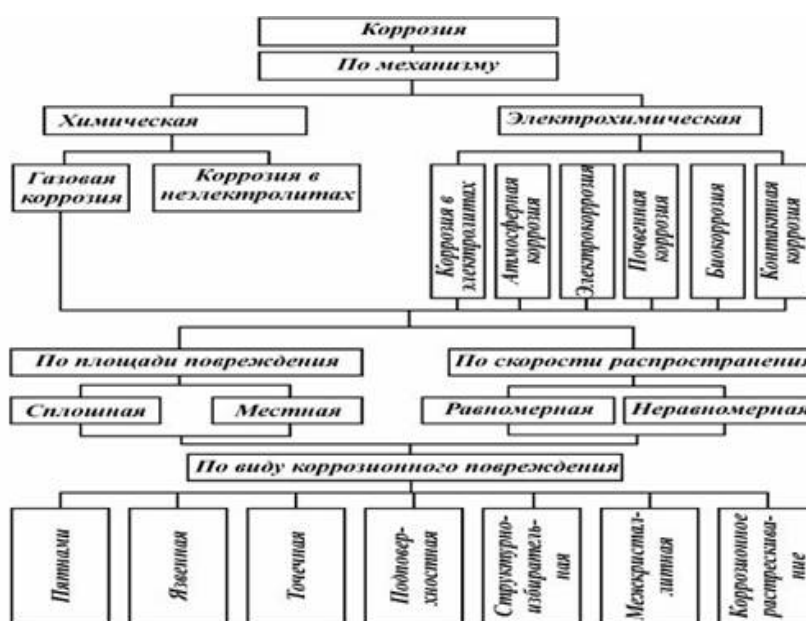


Рисунок 1. Классификация коррозии.

Коррозия по типу разрушения делится на наружную и внутреннюю. Наружная коррозия также делится на атмосферную и почвенную. Основным видом коррозии наружной поверхности промышленных трубопроводов является язвенная коррозия, а внутренней – равномерная коррозия, которая основана на окислительно – восстановительных процессах, действующих на поверхности раздела фаз [39].

Применяются различные методы защиты от коррозии. Все будет зависеть от характера коррозии и условий ее протекания. Тот или иной метод

выбирается, исходя из его эффективности в конкретном примере, в также экономической целесообразности [39].

1.4 Ингибиторы коррозии

Для долгого срока службы конструкционных материалов широко применяют различные ингибиторы коррозии. Ингибиторы коррозии, вследствие электрохимических реакций, делятся на три группы:

- 1) анодные – тормозят анодную реакцию ионизации металла;
- 2) катодные – тормозят катодную реакцию восстановления кислорода или ионов водорода;
- 3) смешанные – тормозят и анодную, и катодную реакции [40].

К анодным ингибиторам относятся ингибиторы окислительного типа: например, кислород, нитриты, хроматы. Нитрат натрия в небольшом количестве при введении в электролит смещает потенциал стали в положительную сторону до 0,7 В, превращая ее в пассивное состояние. Катодные ингибиторы соединяют деполяризатор или создают препятствие для его перемещения к поверхности металла, к примеру, бикарбонат кальция. К смешанным ингибиторам следует отнести соединения, которые уменьшают скорость анодного и катодного процессов. Например, хроматы. Недостатком является использование их только при непосредственном добавлении в определенную коррозионную среду. Ярким примером служит ингибитор кислотной коррозии в нефтепромысловых средах, ингибитор коррозии углеродистой стали в водных растворах [40].

При рассмотрении видов ингибиторов, которые зависят от типа окружающей среды можно выделить ингибиторы атмосферной коррозии, ингибиторы для нейтральных, кислых и щелочных сред [40].

Ингибиторы атмосферной коррозии делятся на летучие и контактные. Летучие ингибиторы применяют в качестве ингибированной бумаги, ингибированных пористых носителей, таблеток, водных и спиртоводных растворов, ингибированного воздуха, порошков, а также вводятся в полимерные покрытия. Известные ингибиторы атмосферной коррозии защищают разные металлы от коррозии и содействуют уничтожению спор грибов, бактерий. Однако даже эти ингибиторы обладают недостатками: недостаточная термическая стойкость, высокая токсичность, проблема использования их для антикоррозионной защиты металлов в жидких коррозионных средах [40].

Помимо ингибиторов атмосферной коррозии существуют ингибиторы газовых сред, например, ингибитор коррозии газопроводов. Чтобы защитить металлические, бетонные конструкции и другие материалы применяют полимерные композиции (масляные, водоземлюльсионные, битумные, эпоксидные, каучуковые, кремнийорганические и другие краски). Плюсами использования лакокрасочных покрытий является водопроницаемость и устойчивость к «старению». Лучше всего прибегнуть к действию смеси этих

полимерных композиций друг с другом таких как, битумно – каучуковые, битумно – этинолевые и др. Эти краски защищают бетонные поверхности от слабоагрессивных газовлажных сред, содержащих CO_2 и NH_3 . Минусами таких красок служит их малая устойчивость в водных растворах кислот, щелочей и солей [40].

1.5 Способы защиты трубопроводов от коррозии

Период эксплуатации металлических конструкций в природных условиях среды достаточно недолговечный, а даже наоборот, кратковременный. Существуют четыре основных способа, которые широко применяются на практике:

- 1) пассивная защита, т. е. ограничение контакта поверхности с внешней средой;
- 2) применение коррозионно – стойких труб;
- 3) снижение агрессивности окружающей среды;
- 4) активная защита т. е. использование электрозащиты для сооружений [41].

Первый метод наиболее распространенный среди всех остальных. Он подразумевает покрытие металла веществом со значительными диэлектрическими свойствами. Для этого применяют различные краски, лаки, эмали, мастики, пластмассы, т. к. эти жидкие материалы быстро высыхают и образуют хорошую адгезию с защищаемым материалов. К данному способу можно отнести цинкование, хромирование, никелирование. В ходе обработки поверхности какой – либо детали происходит переход металла из активного состояния в пассивное, т. е. сокращается переход ионов в раствор, а это означает снижение коррозионного процесса [42].

Второй метод используется при производстве металла, при термической и механической обработке изделий. Данный метод подразумевает наличие в металле веществ, оказывающих повышение коррозионной стойкости, или удаление вредных примесей, которые негативно сказываются на металле. Однако данный способ малоприменим из – за дорогой стоимости нержавеющей металлов [42].

Третий способ включает в себя несколько методов: введение ингибиторов, насыщение ядохимикатами, частичная замена грунта и также его обработка. Принцип действия ингибиторов основан на адсорбции на поверхности изделия молекул ингибитора. Обработка ядохимикатами предполагает снижение биокоррозии металлов вследствие удаления микроорганизмов [42].

К четвертому способу относятся катодная, протекторная и электродренажная защита. При катодной поляризации изделие наделяется отрицательным потенциалом и превращается в катод. Это означает, что разрушение металла термодинамически невозможно. Катодная защита происходит периодически, поэтому является выгодной с экономической

точки зрения. Протекторная защита вызвана электрическим контактом продукта с металлами, которые обладает более электроотрицательным потенциалом. Такой металл будет называться протектором. Электродренажная защита подразумевает защиту от блуждающих токов путем уменьшения источников их появления и выполнение отдельных работ на охраняемом подземном объекте [42].

В заключение можно выделить основные пути решения проблемы коррозии:

- 1) нанесение изоляционных покрытий;
- 2) проведение технологических мероприятий;
- 3) использование ингибиторов;
- 4) применение высокоэффективных и экономичных труб;
- 5) создание надежных долговечных трубопроводов [43].

1.7 Система гидрохимического мониторинга промышленных стальных водопроводов

Промысловые трубопроводы являются нестабильными системами. Для них характерно постоянное изменение гидрохимических характеристик транспортируемой воды. Для того чтобы обеспечить безаварийную работу систем водоснабжения необходимо иметь оперативную информацию о гидрохимических характеристиках, коррозионном состоянии трубопроводов и процессах солеотложения. Источником такой информации является система гидрохимического мониторинга [44].

При этом необходимо учитывать, что в любой трубопроводной системе существуют критические участки, состоянию которых необходимо уделять особое внимание. Такими участками для производственных систем водоснабжения являются:

- a. Участки с повышенной скоростью коррозии вследствие высокой коррозионной активности воды;
- в. Участки с повышенной скоростью образования коррозионно – солевых отложений на внутренней поверхности стенок трубопроводов, что ведет не только к перерасходу электроэнергии на прокачку воды, но и к возникновению аварийных ситуаций;
- с. Наиболее ответственные участки трубопроводной сети, обеспечивающие производственную деятельность добывающего предприятия;
- d. Экологически значимые участки [44].

При проведении гидрохимического мониторинга должны выполняться следующие основные операции:

- 1) постоянный контроль качества транспортируемой воды по трубопроводу;
- 2) определение индекса насыщения Ланжелье (возможность образования солевых отложений);
- 3) определение коррозионной активности транспортируемой воды [44].

Гидрохимический мониторинг подразделяют на оперативный и косвенный. Оперативный мониторинг включает в себя совокупность методов прямого и косвенного контроля состояния внутренней поверхности трубопроводов. Для прямого контроля используются различные датчики и образцы – свидетели, вводимые в полость трубопроводов [44].

Косвенный контроль осуществляется по результатам химических анализов водных сред, контроля расхода, состава и гидродинамических характеристик транспортируемой продукции. Если на основании измерений и оценки этих параметров обнаруживается недопустимо высокая агрессивность среды, то имеется возможность своевременно провести корректировку соответствующих мероприятий и предотвратить возникновение аварийных ситуаций [44].

1.8 Причины отложения солей на внутренней поверхности трубопроводов нефтепромыслов

Вода - это главная причина солеобразования. Вода является хорошим растворителем и переносчиком большого количества растворенных минеральных солей. Следовательно, происходит образование сложных веществ, содержащие ионы, которые находятся на пределе насыщения для некоторых минеральных фаз. Воды неглубокого залегания отличаются по химическому составу от глубоких подземных вод. Вода, которая содержится в породах из карбоната, известковистого песчаника имеет катионы двухвалентного кальция или магния. Пластовые воды в песчанике обычно имеют в составе катионы бария и стронция. Общее количество растворенных солей в породах достигает 400000 мг/л. Полный состав имеет сложную зависимость от процессов преобразования рыхлых осадков в осадочные горные породы и остальных видов обмена. Солеобразование наступает при нарушении состояния любого природного раствора из – за превышенного значения растворимости одного или более составляющих [45].

Растворимость минералов зависит от температуры и давления. Если увеличить температуру, то увеличится и растворимость, аналогично, уменьшение давления вызывает уменьшение растворимости. Только некоторые минералы следуют данному принципу. Например, у карбоната кальция при увеличении растворимости температура снижается. Растворимость сульфата бария увеличивается при температуре 25-100 °С и в 2 раза уменьшается при температуре 200 °С. Сложности возникают при наличии кислых газов (диоксид углерода (CO₂) и сероводород (H₂S)). Кислые газы создают высокую кислотность, а растворимость карбонатных минералов увеличивается прямо пропорционально кислотности. Поэтому пластовые воды могут насыщаться растворенным карбонатом. С уменьшением давления диоксид углерода выходит из водной фазы и вызывает рост pH, следовательно, образуется осадок кальцита [46].

Создание солеосаждений возникает в пересыщенных растворах с ионных пар, образующих одиночные кристаллы – процесс гомогенной нуклеации. Солеотложения могут накапливаться на уже существующих дефектах поверхности, таких как неоднородности на поверхности жидкость/труба – процесс гетерогенной нуклеации [47].

Эти кристаллы постепенно растут из-за уменьшения свободной поверхностной энергии кристалла, которая уменьшается при достижении критического размера частиц. То есть большие кристаллы будут продолжать расти, а малые могут раствориться снова. Можно сделать вывод, что зародышевые кристаллы играют роль катализатора в образовании солевых осадков [47].

Гетерогенная нуклеация возникает в таких местах, как неровности поверхностей труб, перфорационные отверстия эксплуатационных колонн, сварочные швы труб. Быстрое накопление осадка на скважинном оборудовании происходит также из-за давления насыщения в потоке. Для борьбы с явлением нуклеации существуют ингибиторы солеотложения, способные уменьшать практически до нуля скорость образования осадка [47].

Несмотря на температуру, давление, сторонние газы, сдвиг pH, контакты с несовместимой жидкостью, пластовые воды могут и не дать солевого осадка. Для этого нужно постепенно «вырастить» из раствора. Первая стадия начинается с образования нестабильных кластеров атомов, то есть происходит гомогенная нуклеация в соответствии с рисунком 2 [47].

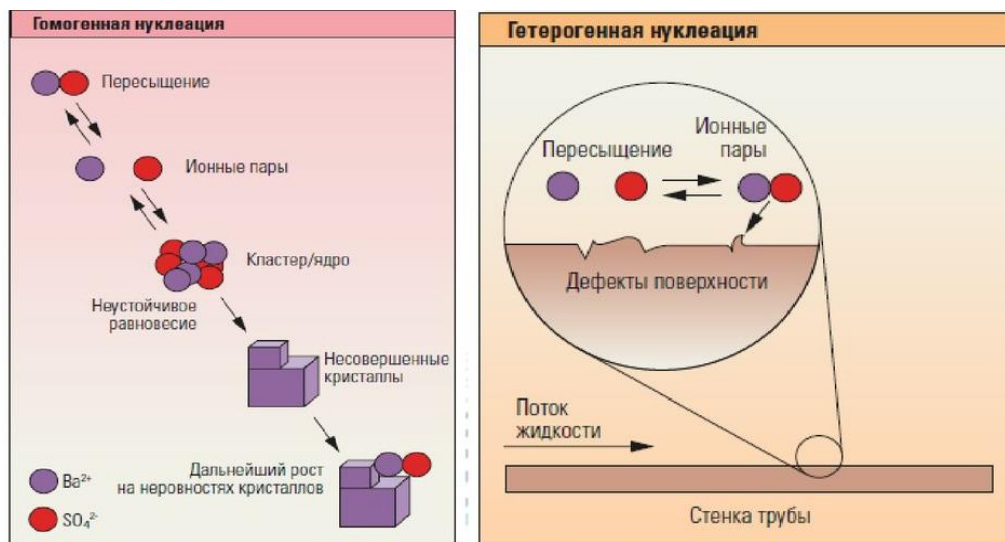


Рисунок 2. Процессы нуклеации.

После этого атомные кластеры создают гомогенные кристаллы – зародыши.

В промышленности фигурируют 4 основные четыре основные события, приводящие к солеобразованию:

Несовместимое смешение – смешение несовместимых нагнетаемых вод и пластовых вод может вызвать образование солевых отложений.

Морская вода часто вводится в пласты. В этой воде находятся ионы SO_4^{2-} , с концентрацией > 2000 мг/л, а в пластовых водах - катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} . Смешение жидкостей в породах дает новые жидкости с комбинированными концентрациями ионов, которые намного выше предельных значений растворимости сульфатных минералов. Смешение несовместимых вод происходит в самих трубах, которое приводит также к образованию солевых осадков. Они могут быть удалены как химическим, так и механическим способом [48].

Автоосаждение – в пластовой жидкости происходит изменение температуры и давления по мере ее продвижения. Если подобные явления влияют на жидкость с составом, превышающим пределы растворимости для минерала, то он будет выделяться в виде осадка – это называется автоосаждением. В результате изменения давления внутри скважины образуются сульфатные и карбонатные осадки. Еще одной проблемой является образование карбонатных осадков из пластовых вод, содержащих кислые газы. Газы освобождаются при понижении давления в процессе добычи флюида, что приводит к увеличению pH и солеобразованию [48].

Солевыделение, вызванное испарением. Солеотложение связано с добычей углеводородных газов, пластовых рассолов (влажный газ). Понижение гидростатического давления в трубах ведет к увеличению объема углеводородного газа. При этом всем, горячая фаза рассола испаряется, следовательно, происходит превышение растворимости минералов в воде. Это одна из причин выделения галита (NaCl) и формирование ряда других осадков в скважинах с высоким давлением и температурой [48].

Закачка газа. Для того чтобы повысить нефтеотдачу, пласт наполняют оксидом углерода, который при контакте с водой образует слабую кислоту и растворяет кальцит в пласте. Из-за падения давления в пласте, окружающем скважину, CO_2 начинает выделяться из раствора и, следовательно, вызывать осаждение карбоната на перфорационных каналах и в области возле скважин в соответствии с рисунком 3 [48].

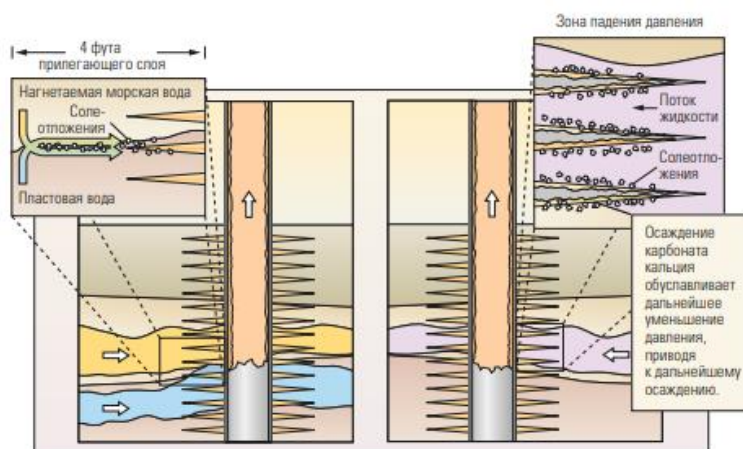


Рисунок 3. Повреждение эксплуатационных скважин.

Автоосаждение может привести к проблемам в эксплуатационных скважинах (справа), когда солеотложения формируются возле входов каналов перфорации (правая вставка). Падение давления над породами вблизи ствола скважины может привести к растворению осажденного CaCO_3 . Смещение несовместимых нагнетаемых и пластовых вод может привести к осаждению солей в породах слева [48].

Этот быстропротекающий процесс может создать непроницаемый заслон между скважиной и пластом в течение нескольких дней тем самым, остановив добычу [48].

1.8 Методы борьбы с солеотложениями на поверхностях технологического оборудования и трубопроводов

Негативным явлением на многих промышленных предприятиях является образование солеотложения. Учитывая экономическое положение предприятия, особенности разработки залежей, доступность технических средств, применяют различные способы для борьбы с данной проблемой [49].

Существуют три основных метода устранения солеотложения: технологические, физические и химические. Все многообразие этих способов может быть объединено в 4 основные группы:

- 1) применяемые для борьбы с уже образовавшимися отложениями;
- 2) позволяющие снижать концентрацию ионов соли, образующей отложения, или поддерживать её на постоянном определенном уровне;
- 3) ускоряющие процесс кристаллизации или локализующие кристаллизацию в объеме раствора, а не на стенках аппаратуры или трубопровода;
- 4) замедляющие процесс кристаллизации [49].

Технологические и физические методы представляют собой обработку потока жидкости магнитными и акустическими полями, использование защищающих покрытий поверхности оборудования. Самый действенный метод - это химический, так как подразумевает использование замедлителей отложения солей [49].

Ингибиторы - это химические вещества, при использовании которых резко замедляется процесс осадкообразования.

Теория адсорбционного ингибирования объясняет принцип действия ингибирования кристаллической фазы, вследствие, заполнения молекул комплексонов кристаллической решетки осаждающихся солей. Перед началом адсорбции ингибиторов происходит этап комплексообразования с частицами металлов кристаллизующейся соли. Именно поэтому индукционный период кристаллизации солей увеличивается из – за пересыщения соляных растворов солей и уменьшения роста кристаллов [49].

Любой ингибитор солеотложения обладает индивидуальными химическими характеристиками, и применим для индивидуальной категории солей. На практике доказано, что результативность определенного количества ингибитора солеотложения для скважины проверяется научными опытами, учитывая такие факторы как, минерализация пластовых вод, гидрохимическая обстановка пласта, совместимость ингибитора с водой и т. д. [50].

Ингибиторы солеотложения классифицируются по своему принципу действия. Хелаты — это соединения, предотвращающие образование кристаллов в пересыщенном растворе. «Пороговый эффект» ингибиторов означает блокирование источников кристаллизации и высокоэффективное диспергирование [50].

Ингибиторами солеотложения являются органические производные фосфоновой и фосфорной кислот, неиногенные полифосфаты, низкомолекулярные поликарбоновые кислоты, полимеры и сополимеры кислот [50].

Для ингибирования солеотложения используют следующие технологии:

- непрерывная подача ингибитора солеотложения в межтрубное пространство скважин с применением дозирующих устройств;
- периодическое дозирование ингибитора в межтрубное пространство скважины;
- закачка ингибитора солеотложения в ПЗП для его последующего пролонгированного выноса в ствол скважины;
- введение в закачиваемую для ППД воду [51].

Основным требованием для ингибитора является его адсорбционно-десорбционные свойства, так как нефтегазоносные породы обладают разными значениями смачиваемости и сорбционной способности. Для улучшения данных характеристик используют вещества, понижающие межфазное натяжение на границе «нефть - ингибирующий раствор» и которые позволяют сделать больше поверхность контакта с силикатными, алюмосиликатными минералами и карбонатной составляющей в составе цемента [51].

Выбор того или иного вещества, с помощью которого обрабатывают скважины, основывается на его ингибирующей способности, а также зависит от адсорбционно-десорбционной характеристики. Действенность и длительность ингибитора солеотложения зависит от его адсорбционно-десорбционной характеристики [51].

Для борьбы с коррозией на коксохимических предприятиях используют триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. По результатам опыта выяснили (апробирована доза — 20 мг/л), что применение триполифосфата натрия снижает значения коррозии в 2,5 раза, а интенсивность образования отложений — в 2,3 раза [52].

На данный момент широкое применение находят триполифосфат и гексаметафосфат натрия, а также композиции на их основе, хотя, их эффективность все же явно недостаточна [53].

Большую часть составляют ингибиторы на основании комплексонов, различающихся характером углеводородного радикала (али- и гетероциклический, алифатический, ароматический), по природе основного атома (N, P, S) и кислотных групп (карбоксылные, фосфоновые и т.д.). Ингибиторы солеотложений на основе органических комплексонов делятся на 2 вида по принципу действия:

1. Ингибиторы на основе карбоксилсодержащих комплексонов — соединения, связывающие ионы кальция и препятствующие созданию осадков сульфатов и карбонатов [55].

2. Ингибиторы на основе комплексонов с фосфоновыми группами, которые имеют «пороговый» эффект и по принципу действия совместимы с хелантами, обладающие в субстехиометрическом отношении затруднять рост кристаллов осадкообразующих солей [55].

Иностранные компании занимаются выпуском на мировой рынок большое число ингибиторов солеотложений. Основными производителями являются фирмы США: «Monsanto Co» (препараты Деквест), «Nalco» (препараты Виско), «Petrolite Corp» (препараты SP) и др., немецкая фирма «Joh A. Benekiser»; швейцарская фирма «Esso» (препараты Корексит), английский филиал фирмы «Ciba-Geigy ltd» и др. [55].

Основное преимущество органических комплексонов — это меньшая способность к гидролизу, стабильность, устойчивость во времени при высоких значениях pH среды и температуры [55].

При использовании очищающих композиций с экономической точки зрения наиболее эффективно применение отходов производства комплексонов. В производстве НТФ маточный раствор, который содержит смесь НТФ, HCl, H₃PO₃ и продуктов неполного алкилфосфорилирования NH₃. Маточный раствор имеет высокую реакционную способность по отношению к CaCO₃. На основе полученного маточного раствора создана структура для растворения карбонатных отложений — дифалон. Соединения, содержащие отходы производства НТФ, имеют высокий эффект ингибирования карбонатных отложений и применяются как ингибиторы образования осадков CaSO₄, BaSO₄, что позволяет использовать их в нефтедобывающей промышленности Казахстана, поскольку отложения оборудования в основном представлены сульфатом бария [55].

В ходе работ по получению новых высокоэффективных и технологичных реагентов разработана технология получения реагента ИОМС (ингибитора отложений минеральных солей). Он представляет собой 32% водный раствор поликомплексонов аминотилфосфонового типа смесь фосфорсодержащих комплексонов. Данный Ингибитор широко используется на предприятиях цветной металлургии и в ходе промышленных испытаний подтвердил свою высокую эффективность. Кроме того, ИОМС проявляет способность ингибировать коррозию (скорость коррозии уменьшается на

25%). А композиция ИОМС с солью цинка снижает коррозию стали в 5-10 раз [56].

ИОМС применяется в системах водяного охлаждения, в оборотных циклах водоснабжения газоочисток доменных, сталеплавильных, ферросплавных и нагревательных печей, в системах водяного отопления металлургических заводов [56].

Бурное развитие химии комплексонов не привело к значительному использованию их соединений. Практическое применение из них находят лишь единицы. Большинство из комплексонов неэкономичны в производстве, другие оказывают вредное воздействие на экологию и др. Кроме того, в Республике Казахстан практически отсутствует их производство, за исключением ИОМС (г. Павлодар). Большая часть комплексонов является органическими кислотами, повышение концентрации которых может вызвать коррозию теплообменного оборудования. В связи с вышесказанным, в 80-х годах XX столетия наметилась тенденция к образованию композиций на основе неорганических полимерных фосфатов с привлечением органических соединений. Известны композиции на основе $\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{10}$ (40-70%), пирофосфорной кислоты (28-54%) и ацетата натрия (1-2%), которые наряду с высокими ингибирующими свойствами по отношению к солеобразованию обладают также антикоррозионными свойствами [57].

1.19 Анализ литературного обзора

Из проведенного анализа научно-технической литературы и обзоров Интернета по тематике дипломной работы следует, что контроль показателей качества производственных вод, и в том числе нефтепромыслов, является важным мероприятием косвенного контроля коррозионного состояния систем водоснабжения, мониторинг которого позволит своевременно принять соответствующие меры и предотвратить аварийные ситуации и внеплановые остановки технологического оборудования. Мониторинг гидрохимических характеристик также позволяет определить, является ли вода коррозионно-активной или способной к накипеобразованию и солеотложениям на внутренней поверхности стальных трубопроводов и технологического оборудования и принять соответствующие меры для устранения этих негативных явлений.

2 Методы и методики исследований

2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

При проведении аналитических определений гидрохимических характеристик технологической воды НГКМ ТШО использовались следующие материалы:

- раствор EDTA;
- раствор EGTA;
- щелочной раствор кальция и магния;
- дистиллированная вода;
- серная кислота;
- азотная кислота;
- буферный раствор SOAB;

Для изучения возможности снижения коррозионной активности воды исследовали:

- полифосфат натрия NaPO_3 ;
- дифосфат марганца $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- силикофосфат натрия марганца $\text{MnNa}(\text{PO}_3)_3\text{SiO}_2$

2.2 Методика проведения анализов

2.2.1 *Определение жесткости для сточной воды.* Определение жесткости в условиях ТШО проводили колориметрическим методом с использованием спектрометра DR/400. Колориметрический метод измерения жесткости дополняет обычный титрометрический метод, так как он может измерять очень низкие уровни кальция и магния. Также некоторые мешающие в титрометрическом методе металлы (Cr, Cu, Fe, Zn, Mn), в колориметрическом методе могут оказаться незначительно влияющими при разбавлении пробы. Индикаторным красителем является калмагит, который образует синий цвет с пурпурным оттенком в сильнощелочном растворе, а при реакции со свободным кальцием или магнием приобретает красный цвет. Определения кальция и магния делаются путем образования хелатного соединения кальция с EGTA, чтобы разрушить любое красное окрашивание, связанное с кальцием, а затем связывание в хелатное соединение кальция и магния с EDTA, чтобы разрушить красный цвет, соответствующий обоим: кальцию и магнию. Концентрация кальция и магния определяется измерением красного цвета в различных состояниях [44].

Необходимые реагенты и оборудование:

- щелочной раствор кальция и магния - 1 мл;
- индикаторный раствор кальция и магния - 1 мл;
- раствор EDTA 1М - 1 капля;
- раствор EGTA - 1 капля;
- хлорид кальция стандартный раствор, 50 мг/л как CaCO_3 ;

магний стандартный раствор, 1000 мг/л как Mg;
деионизированная вода;
азотная кислота.
цилиндр на 100 мл;
капельница мерная, 0,5 и 1,0 мл;
пипетки, колба мерная.

Приготовление калибровочного стандарта

Для того чтобы провести калибровку по жесткости при помощи калмагит колориметрического метода, приготовили калибровочные стандарты, содержащие 0,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 и 4,0 мг/л Ca, следующим образом:

а) В шесть разных 100 мл мерных колб внесли пипеткой 1,00 4,00 5,00 6,00 7,00 и 8,00 мл 50 мг/л стандартного раствора хлорида кальция как CaCO₃.

б) Разбавили деионизированной водой до метки. Тщательно перемешали. Также приготовили калибровочные стандарты, содержащие 0,41, 1,65, 2,06, 2,88, и 3,30 мг/л Mg как CaCO₃, следующим образом:

а) В 100 - мл мерную колбу внесли пипеткой 10 мл 1000 мг/л стандартного раствора магния.

б) В шесть разных 100 – мл мерных колб внесли пипеткой 1,00 4,00 5,00 6,00 7,00 и 8,00 мл 100 мг/л стандарта магния.

в) Разбавили деионизированной водой до метки. Хорошо перемешали [44].

Ход анализа:

Выбрали программу 2020 Hardness, Mg; Длина волны 522 нм, выбирается автоматически.

1. Налили 100 мл пробы в 100 – мл градуированный цилиндр для смешивания.

2. Добавили 1,0 мл индикаторного раствора для магния и кальция, используя 1,0 мл мерную пипетку. Закрыли пробкой. Перевернули несколько раз, чтобы перемешать.

3. Добавили 1,0 мл щелочного раствора для определения кальция и магния, используя 1 мл мерную пипетку. Закрыли пробкой. Перевернули несколько раз, чтобы перемешать.

4. Налили 25 мл раствора в каждую из трех кювет для проб.

5. Добавили одну каплю раствора 1М раствора EDTA в одну ячейку (холостая проба). Покрутили, чтобы перемешать.

6. Добавили одну каплю 1М раствора EGTA в другую ячейку. Покрутили, чтобы перемешать. На дисплее появится: 2010 Hardness, Ca; Длина волны 522 нм, выбирается автоматически.

7. Поместили третью кювету с пробой в адаптер кюветного отделения. Закрыли светозащитную крышку прибора. На дисплее появятся результаты содержания кальция как карбоната кальция в мг/л. Эта величина является количеством кальция как CaCO₃ в пробе [44].

2.2.2 Электрометрическое определение рН.

Определение рН проводили на лабораторном рН – метре (потенциометр) со стеклянным электродом измерения и платиновым электродом сравнения.

Ход анализа. Перед началом измерения электрод промывали дистиллированной водой, затем исследуемой водой и лишь после этого погрузили в анализируемую пробу. Пробу предварительно тщательно перемешивали, чтобы ее состав непосредственно у поверхности электрода соответствовал ее общему составу. Измеряемая величина потенциала стеклянного электрода отсчитывается в единицах рН [58].

2.2.3 Метод определения химического потребления кислорода. Химическое потребление кислорода (ХПК) – количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей. Метод распространяется на все типы воды (питьевые, природные, сточные) в диапазоне ХПК от 10 до 800 мгО/дм³. К мешающим факторам при проведении определения относят наличие в пробе воды хлоридов при их содержании свыше 1000 мг/дм³ и марганца при его содержании свыше 50 мг/дм³. Мешающие факторы устраняют разбавлением пробы воды. Сущность метода заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра – катализатора окисления, и сульфата ртути, используемого для снижения влияния хлоридов, и определения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК [44].

Значения ХПК в диапазоне от 10 до 160 мгО/дм³ включительно определяют путем измерения оптической плотности раствора при длине волны (440 ± 20) нм.

Значения ХПК в диапазоне от 80 до 800 мгО/дм³ включительно определяют путем измерения оптической плотности раствора при длине волны (600 ± 20) нм.

Значения ХПК в диапазоне от 80 до 160 мгО/дм³ включительно допускается определять как при длине волны (440 ± 20) нм, так и при длине волны (600 ± 20) нм.

Необходимые реагенты и оборудование:

- Фотометр, спектрофотометр или фотометрический анализатор, снабженный адаптером для измерений оптической плотности воды и водных растворов, непосредственно находящихся в реакционных сосудах, в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм
- Реакционные сосуды из термостойкого стекла, предназначенные для обработки проб воды и измерений оптической плотности воды и водных растворов
- Терморектор, предназначенный для нагревания реакционных сосудов, обеспечивающий поддержание температуры содержимого реакционных сосудов
- Магнитная мешалка
- Весы лабораторные
- Колба мерная, цилиндры мерные; химические стаканы, пипетки

- Вода дистиллированная; кислота серная; сульфат ртути; сульфат серебра; бихромат калия; бумага фильтровальная

Ход анализа. Одновременно анализировали не менее двух аликвотных порций пробы воды. Объем отбираемой пробы воды – 2 - 4 см³. Заполнили реакционные сосуды реагентом (пипеткой вносят в реакционный сосуд 0,5 см³ раствора бихромата калия, осторожно добавляют 0,2 см³ раствора сульфата ртути и перемешивают). Включили нагревательный блок, нагрели его до 150 °С, сняли крышку с реакционного сосуда и сразу же внесли в него мерной пипеткой пробу воды. Поместили реакционный сосуд в нагревательный блок и выдерживали в течение 2х часов, далее сосуд охладили до комнатной температуры. Если раствор после охлаждения прозрачен, то измеряют его оптическую плотность пробы воды при рабочей длине волны 440 нм. Если раствор мутный, то ему дают отстояться, затем измеряют также его оптическую плотность. Если после отстаивания раствор остается мутным, анализ пробы воды повторяют, предварительно разбавив ее дистиллированной водой. По значению оптической плотности раствора, используя градуировочную зависимость, определили значение ХПК [44].

2.2.4 Определение силикатов в водных растворах. Определение силикатов проводится колориметрическим методом на спектрофотометре. Сущность метода заключается в том, что в кислотной среде присутствующие в пробе диоксид кремния и фосфат вступают в реакцию с ионом молибдата, который добавляется в пробу, при этом образуются желтые кислотные соединения силикомолибдена и фосфомолибдена. Добавка лимонной кислоты разрушает фосфатные соединения. После последующей добавки аминокислоты происходит изменений цвета силикомолибденовой кислоты в насыщенный кислый цвет, интенсивность которого пропорциональна концентрации диоксида кремния. Количественное определение содержания силикатов в пробе основано на измерении поглощения света молекулами силикатов в видимой области спектра. Единицы измерения: мг/л [44].

Определение силикатов в водных растворах проводили на спектрофотометре DR/400, согласно методу 8186 «Кремний» компании HACH.

Необходимые реагенты и оборудование:

Раствор реагента «Аминокислота» - 0.5 мл;

Раствор реагента «Лимонная кислота» - 0.5 мл;

Раствор реагента «Молибдат 3» - 0.5 мл;

Пипетки от 0.1 до 10 мл с наконечниками;

Кюветы для образца – 2шт.

Ход анализа:

1. Запустили программу 645 Silica ULR.

2. Промыли чистую кювету для образцов и крышку три раза пробой. Внутренняя поверхность крышки не должна касаться какой - либо поверхности, на которой могут быть загрязнения.

3. Налили в кювету пробу до отметки 25 мл.

4. При помощи пипетки добавили в кювету 0.5 мл раствора реагента «Молибдат 3».

5. Закрыли кювету крышкой и перевернули кювету несколько раз, чтобы смешать ее содержимое.
6. Запустили таймер прибора. Запуститься время на проведение реакции длительностью 4 минуты.
7. По истечении времени, добавили в кювету при помощи пипетки 0,5 раствора реагента «Лимонная кислота». Закрыли кювету крышкой и перевернули кювету несколько раз, чтобы смешать ее содержимое.
8. Запустили таймер прибора. Запуститься время на проведение реакции длительностью 1 минута. Добавление лимонной кислоты нейтрализует помехи, которые могут вызывать фосфаты.
9. Протерли кювету с подготовленным образцом и поместили в держатель кювет.
10. При помощи пипетки добавили в кювету 0.5 мл раствора реагента «Аминокислота». При наличии кремния проба окрасится в синий цвет.
11. Протерли кювету с подготовленным образцом и поместили в держатель кювет. Результаты будут указаны в мг/л по SiO_2 [44].

2.2.5 Определение массовой концентрации сульфид-ионов и расчет сероводорода. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

1. Титратор автоматический (Titrand 907), в комплекте комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод, электрод сравнения;
2. Анализатор рН – метр, предназначенный для измерений рН, удельной электрической проводимости, молярной концентрации;
3. Весы; бюретка; колба; цилиндр; стандартный образец состава раствора сульфид – ионов.
4. Буферный раствор SOAB, вода дистиллированная, AgNO_3 .

Ход анализа:

Проводится измерение разностей потенциалов электродной системы, состоящей из измерительного сульфид – селективного электрода, чувствительного как и S^{2-} , так и к ионам Ag^+ , и электрода сравнения [44].

Потенциометрический метод измерений сульфид – ионов в анализируемой пробе с применением автоматического титратора и ионселективного электрода [44].

Измерения проводят в щелочной среде – более 12 единиц рН, что является условием перехода сероводорода (H_2S) и гидросульфид – ионов (HS^-) в S^{2-} . Для выполнения данного условия, анализируемую пробу предварительно обрабатывают буферным раствором (SAOB), который фиксирует рН, а входящая в его состав аскорбиновая кислота, замедляет окисление кислородом воздуха находящихся в растворе S^{2-} [44].

Определение содержания сероводорода в анализируемой пробе воды проводят расчетными способами с использованием значений измеренных параметров (массовая концентрация S^{2-} , водородный показатель, электропроводность), справочных данных и априорной информации [44].

H_2S и HS^- в растворе находятся в равновесии с ионами водорода. Константа ионизации H_2S используется для определения уровня

распределения растворенного сульфида между двумя формами. Применяется практическая константа, записанная в логарифмической форме pK' . Константа зависит от температуры и ионной силы раствора. В связи с тем, что влияние ионной силы не является большой величиной. Значения, которые находятся в достаточной степени зависимыми, могут быть допустимы, если известна природа пробы (образца) [44].

Приготовление буферного раствора SOAB

Внесли приблизительно 600 см^3 деионизированной воды в стеклянный стакан на 1000 см^3 . Добавили в стакан 200 см^3 раствора NaOH с концентрацией 10 М, 35 г аскорбиновой кислоты и 67 г трилона Б. Перемешали раствор в стакане до полного растворения реактивов. Перенесли содержимое стакана в мерную колбу на 1000 см^3 и довели объем содержимого мерной колбы до метки водой. Тщательно перемешали приготовленный раствор. Холостую пробу готовили смешиванием в соотношении 1:1 буферного раствора (SOAB) и воды [44].

Ход анализа: а) В стакане емкостью на 150 см^3 смешали 30 см^3 анализируемой пробы и 30 см^3 буферного раствора SOAB, тщательно перемешали и отстаивали раствор в течение 3-5 мин.

б) Стакан с пробой установили на магнитную мешалку, погрузили магнитный мешатель, сульфид – серебряный и сравнительный электроды.

с) Произвели запуск измерения в программе метода.

д) Процесс измерения и стабилизации результата измерений сульфид – иона в анализируемой пробе выполняется автоматически в течение 120 сек и представляется в виде отчета в мг/дм^3 (мг/л , ppm масс.). Измерение анализируемой пробы выполнили два раза.

е) По завершению измерения промыли электроды водой и протерли салфеткой, предназначенной для электродов [44].

Определение содержания сероводорода

Расчетный способ с применением электронной таблицы «H₂S in Water»:

а) Измеряли в анализируемой пробе:

- массовую концентрацию сульфид ионов. Если измеренное значение сульфид – ионов менее 1 мг/дм^3 , то в таблице указывают значение ноль – «0»;

- водородный показатель, единиц рН;

- электропроводность, мкСм [44].

б) Измеренные значения занесли в таблицу, расчет выполняется автоматически. Результат выдается в %, и в мг/дм^3 (мг/л , ppm) [44].

2.2.6 *Определение щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.* Настоящая методика выполнения измерений предназначена для измерений:

- молярной концентрации свободной и общей щелочности в диапазоне от 0,10 до 100 ммоль/дм^3 (мг-экв/дм^3) методом потенциометрического титрования с применением автоматических титраторов, и последующим определением содержания гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов расчетным способом;

Данный метод распространяется на воды промышленные, сточные, природные и водные растворы [44].

Метод А

Метод автоматического потенциометрического титрования основан на обнаружении и регистрации эквивалентных точек титрования с помощью автоматического титратора до фиксированных значений рН:

- до рН 8.3 – определение свободной щелочности;
- до рН 4.5 – определение общей щелочности [44].

Значение рН 5.4 эквивалентно точке, соответствующей карбонатной щелочности. Содержание гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов находят расчетным способом по результатам измерений щелочности и с использованием априорной зависимости информации о содержании щелочных компонентов в растворах в зависимости от рН исследуемой среды:

- в диапазоне рН от 6,0 до 8,3 находятся преимущественно бикарбонаты (HCO_3^-);
- в диапазоне рН от 8,3 до 10,2 – карбонаты (CO_3^{2-});
- в диапазоне рН свыше 10,2 – гидроксиды (OH^-) [44].

Метод Б

Измерение массовой концентрации гидрокарбонатов – ионов методом визуального обратного титрования основано на взаимодействии гидрокарбонатных ионов и кислоты с образованием слабой угольной кислоты, распадающейся в растворе на H_2O и свободный CO_2 . При обратном титровании предусматривается добавление избытка соляной кислоты, удаление образующегося CO_2 и последующее титрование избытка кислоты раствором тетрабората натрия в присутствии визуального индикатора [44].

Метод применим для определения гидрокарбонатов в сильнозагрязненных водах сточных и промысловых проб и, если в воде присутствуют мешающие вещества.

Ход анализа: ввели в программу титратора параметры анализируемой пробы: наименование, массу (m) и молярную концентрацию применяемого титранта (N). В стакан вместимостью 100 см³ внесли анализируемую пробу 50,0 – 60,0 г, предварительно взвешенной (m), если щелочность менее 4 ммоль/дм³ рекомендуемый объем пробы для измерений – 100 г [44].

Стакан с пробой поместили на магнитную мешалку, погрузили в раствор магнитный мешатель, электроды и термокомпенсатор. Включили мешалку и перемешивали раствор со скоростью, при которой не образуется сильная воронка. Измерили исходное значение рН анализируемой пробы воды:

- если рН равен или менее 8,3 единиц рН, то свободную щелочность воды принимают равной нулю и результат измерений представляют, как меньше 0,100 ммоль/дм³, что соответствует нижнему пределу обнаружения метода;
- если рН более 8,3 единиц, приступают к титрованию [44].

Для определения общей щелочности (TOT_{ALK}) продолжили далее титрование пробы, тем же раствором серной кислоты до изменения скачка

потенциала на кривой титрования в интервале значений от 6,50 до 3,50 единиц рН, прибор фиксирует точку FP2 по достижении значения 4,5 единиц рН – что соответствует общей щелочности. Регистрировали объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование – V_2 , см³. Титратор автоматически завершил титрование по достижению значения 2,90 единиц рН. Для определения свободной щелочности (FEN_{ALK}) провели титрование до эквивалентной точки – рН 8,3 единиц рН [44].

Опустили наконечник бюретки в раствор и титровали при постоянном перемешивании раствором серной кислоты до достижения значения 8,30 единиц рН, прибор фиксирует изменение скачка потенциала на кривой титрования в точке FP1. Регистрировали объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование – V_1 , см³.

Определение в анализируемой пробе массовых концентраций гидроксидов (OH^-), карбонатов (CO_3^{2-}) и гидрокарбонатов (HCO_3^-) провели расчетным способом с использованием:

- результатов измерений свободной (FEN_{ALK}) и общей щелочности (TOT_{ALK}). Все расчеты сделаны, используя таблицу 2 [44].

Таблица 2 – Расчет свободной (FEN_{ALK}) и общей щелочности (TOT_{ALK})

Соотношение между свободной (FEN_{ALK}) и общей щелочностью (TOT_{ALK})	Молярная концентрация, ммоль/дм ³	Массовая концентрация, мг/дм ³
Содержание в растворе гидроксидов (OH^-)		
$FEN_{ALK} = 0$		0
$FEN_{ALK} < 1/2 TOT_{ALK}$	0	
$FEN_{ALK} = 1/2 TOT_{ALK}$		
$FEN_{ALK} > 1/2 TOT_{ALK}$	$2FEN_{ALK} - TOT_{ALK}$	$17(2FEN_{ALK} - TOT_{ALK})$
$FEN_{ALK} = TOT_{ALK}$	TOT_{ALK}	$17TOT_{ALK}$
Содержание в растворе карбонатов (CO_3^{2-})		
$FEN_{ALK} = 0$	0	0
$FEN_{ALK} = TOT_{ALK}$		
$FEN_{ALK} = 1/2 TOT_{ALK}$	$2FEN_{ALK}$	$60FEN_{ALK}$
$FEN_{ALK} < 1/2 TOT_{ALK}$		
$FEN_{ALK} > 1/2 TOT_{ALK}$	$2(TOT_{ALK} - FEN_{ALK})$	$60(TOT_{ALK} - FEN_{ALK})$
Содержание в растворе гидрокарбонатов (HCO_3^-)		
$FEN_{ALK} = 0$	TOT_{ALK}	$61TOT_{ALK}$
$FEN_{ALK} < 1/2 TOT_{ALK}$	$TOT_{ALK} - 2FEN_{ALK}$	$61(TOT_{ALK} - 2FEN_{ALK})$
$FEN_{ALK} = 1/2 TOT_{ALK}$		
$FEN_{ALK} > 1/2 TOT_{ALK}$	0	0

2.2.9 Исследование ингибирующей способности поли- и силикофосфатов, проводили в статических условиях [59] при комнатной температуре и свободной аэрации растворов гравиметрическим методом. В качестве исследуемых образцов использовали прямоугольные пластины размером 25×50×0,5мм, изготовленные из малоуглеродистой стали марки Ст3. Перед испытаниями образцы зачищали механическим путем, промывали дистиллированной водой, обезжиривали ацетоном и доводили до воздушно-сухого состояния в эксикаторе. Образцы подвешивали на капроновых нитях в стаканах емкостью 250 см³.

Коррозионной средой служили растворы поли - и силикофосфатов, концентрации которых в пересчете на Р₂О₅ составляли 2,0-100,0 мг/л. При испытаниях все растворы готовили на модельной воде имитирующей состав технологической воды ТШО (жесткость – 1,3 мг-экв/л; щелочность – 0,5 мг-экв/л; рН 6,8). Для количественной оценки защитной способности поли - и силикофосфатов проводили контрольные испытания в воде без добавок. О коррозионной стойкости стали в исследуемых растворах судили по изменению массы образцов во времени, по которой рассчитывали скорость коррозии по формуле (1):

$$v_{кор} = \frac{(m_0 - m_1) \times 1000}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{сут} \quad (1)$$

где m_0 – масса пластины до опыта, г
 m_1 – масса пластины после удаления коррозионных отложений, г
 S – площадь поверхности образца, см²
 τ – время испытаний, сут.

Скорость формирования коррозионных отложений ($v_{обр}$) на стальной поверхности рассчитывали по формуле (2):

$$v_{обр} = \frac{m_{кор.отл.}}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{сут} \quad (2)$$

где $m_{кор.от.}$ – масса коррозионных отложений на стальной пластине, мг
 S и τ – те же величины, что и в формуле (1)

Защитную способность полученных кристаллических силикофосфатов (Z , %) определяли по формуле (3):

$$z = \frac{\Delta m - \Delta m_1}{\Delta m} \times 100\% \quad (3)$$

где Δm – коррозионные потери образца в растворе без добавок ингибитора, г
 Δm_1 – коррозионные потери образца в растворе с добавками ингибитора, г.

3 Основные результаты работы и их обсуждение

3.1 Характеристика источников водоснабжения Тенгизского месторождения

Ввиду отсутствия собственных ресурсов поверхностных и подземных пресных вод в районе Тенгизского месторождения водоснабжение производственных объектов ТШО, как и многих других потребителей воды в Атырауской области, осуществляется из водозабора, расположенного на левом берегу реки Кигач – одной из протоков реки Волга, по водоводу «Астрахань-Мангышлак». Водоснабжение объектов ТОО «Тенгизшевройл» осуществляется в соответствии с условиями договора № WDW 1/2014 от 28.11.2013 г. с предприятием АО «КазТрансОйл» [44]:

1) по отпуску технической воды на 449 км магистрального трубопровода «Астрахань – Мангышлак» задвижка № 195-а, установленная в начале трубопровода Ду-500 Кульсары – Тенгиз перед узлом регулирования и учета для ГПЗ, Промысла, п. ТШО, п. Шанырак, ЗВП, ЗСГ, НПС-Прорва, Разъезда 8 и сторонних потребителей [44];

2) по отпуску питьевой воды с водовода Ду-400 на участке «Кульсары – Прорва – Сарыкамыс»:

Для объектов ТШО, находящихся в г. Атырау (транзитная гостиница, жилой комплекс Достык и здание офиса ТШО) предоставление услуг по водоснабжению и отведению сточных вод осуществляется по договору с Коммунальным государственным предприятием КППГ «Атырау Су Арнасы» г. Атырау [44].

Объектами ТШО в г. Атырау в 2018 году получено 147,5 тыс. м³ питьевой воды, 40,31 тыс. м³ технической воды [44].

На месторождении Тенгиз для очистки образующихся сточных вод от хозяйственной деятельности предприятия ТОО «Тенгизшевройл» в настоящее время действуют следующие очистные сооружения [44]:

- канализационные очистные сооружения производственно – дождевых сточных вод ГПЗ производительностью 2000 м³/сут;

- канализационные очистные сооружения хозяйственно – бытовых сточных вод поселка Шанырак производительностью 2400 м³/сут;

- канализационные очистные сооружения хозяйственно – бытовых сточных вод на Тенгизе производительностью 650 м³/сут [44].

В 2016 году была введена в эксплуатацию установка повторного использования воды. Это один из крупных капитальных проектов, нацеленных на сохранение ресурсов пресной воды и управление обработкой сточных вод, и он является важным компонентом долгосрочной, комплексной программы по охране окружающей среды. На Установке повторного использования воды ТШО из сточных вод производится качественная техническая вода с помощью установки обратного осмоса. Согласно конструкции установки на ней для производственных нужд ТШО

может производиться до 3600 кубических метров оборотной воды в сутки. Ожидается, что возвратная вода из установки повторного использования воды повысит ежегодный объем оборотной воды до отметки выше 30% и обеспечит дополнительную техническую воду для поддержки строительства Проекта будущего расширения ТШО [44]. Снижение объемов потребления пресной воды на тонну произведенной нефти было снижено с 0,36 кубических метров в 2006 году до 0,13 кубических метров в 2016 году. Кроме того, в ТШО ведется работа по разработке Плана управления водными ресурсами (ПУВР), благодаря которому будут определены варианты технических возможностей, чтобы сократить потребление пресной воды из реки Волги. План будет рассматривать целесообразность и экономическую эффективность мер рационального водопользования, технологии повторного использования, а также разработку альтернативных ресурсов водоснабжения и внесет предложение по его реализации ТШО или сторонним поставщикам воды [44].

3.2 Изучение гидрохимической характеристики технологической и технической воды ТШО

Технологическая вода ТШО – это вода, используемая для общих нужд завода, например, для чистки и мытья оборудования, промывки уплотнений насосов и т.д. [44].

Техническая вода – это вода, используемая непосредственно в технологическом процессе, например, питательная вода котлов, вода для разбавления химических реагентов и т. д. [44].

Источником технологической и технической воды является сырая вода, полученная через трубопровод Кульсары – Тенгиз, хранящаяся в резервуарах хранения технологической воды и используемая в целях подачи воды в системы технологической и технической воды на заводе Тенгиз [44].

Состав технологической воды был изучен мною в период прохождения преддипломной практики по методикам, представленным в разделе 2. Результаты измерений щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Экспериментальные результаты измерений щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

Method saving date	2019-15-01 13:09:34 UTC+5
Регистрационный номер пробы	1450890
Точка отбора	LZ-4-6T
H ₂ SO ₄ , N	0,1054 моль/л
Навеска пробы	61,5151 г

$$EP1 = 1,2352 \text{ mL}, EP2 = 8,6997 \text{ mL}, F = 0,76 \text{ meq/L}, T = 8,65 \text{ meq/L}$$

Результаты определения химического потребления кислорода приведены в таблице 4, а результаты определения силикат-ионов – в таблице 5.

Таблица 4 – Экспериментальные данные значений химического потребления кислорода

Диапазон измерения ХПК	Коэффициент разбавления	1-ое измерение	2-ое измерение	Среднее значение
0-150	1	57,3	60,1	58,7
0-150	1	76,6	75,4	76

Таблица 5 - Экспериментальные значения содержания силикатов в водных растворах

Программа	Норма	Прецизионность	Итоговое значение
645	500 мкг/л SiO ₂	496–504 мкг/л SiO ₂	499 мкг/л

Расчет сероводорода проводится с помощью специальной программы «Un-ionized H₂S calculation», которая рассчитывает содержание сероводорода, основываясь на полученном значении серы. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчет сероводорода «Un-ionized H₂S calculation»

Conductivity	Temperature	pH	Total Sulfide Result
1281	25	7.78	24.50
Un-ionized H ₂ S calculation			
pH-pK	Percentage of Dissolved Sulfide Present as H ₂ S	Reportable un-ionized as H ₂ S ppm	
0.81	15.26	4.0	

Также был проведен общий анализ гидрохимических свойств технологической воды ТШО, показавший, что общее солесодержание не превышает 280 мг/л. Воду можно отнести к хлоридно-сульфатному типу, так как содержание хлоридов составляет 58-60 мг/л, а сульфатов 35-40 мг/л. Нитраты и фосфаты присутствуют в незначительных количествах.

Содержание катиона кальция не превышает 50 мг/л, что соответствует жесткости (по катиону Ca^{2+}) менее 4 мг/л. Из результатов следует, что присутствие хлоридов и сульфатов при низком содержании катионов солей жесткости может способствовать протеканию коррозионных процессов на поверхности металла, контактирующего с этой водой. Общий анализ технологической воды представлен в таблице 7:

Таблица 7 - Свойства технологической воды ТШО

Параметры	Значения
Всего щелочи	≤ 2.0 мг/л
Всего взвешенных твердых частиц	≤ 25 мг/л
Всего растворенные соли	≤ 280 мг/л
Всего жесткость	≤ 190 мг/л
Хлориды (Cl)	≤ 60 мг/л
Сульфаты (SO_4^{2-})	≤ 40 мг/л
Нитраты (NO_3)	≤ 1 мг/л
Фосфаты (PO_4)	≤ 1 мг/л
Растворенное железо (Fe)	≤ 0.2 мг/л
Всего железа (Fe)	≤ 3 мг/л
Кальций (Ca)	≤ 50 мг/л
Аммиак	≤ 1 мг/л
Магний (Mg)	≤ 10 мг/л
Натрий (Na)	≤ 30 мг/л
Окись кремния (SiO_2)	$\leq 0,499$ мг/л
Сероводород	≤ 4 мг/л
Нефти	-
pH	6.5-7,8
Электропроводимость	400 $\mu\text{См/см}$
Температура	5-20°C

3.3 Определение коррозионной активности воды с использованием индекса Ланжелье

При использовании воды в качестве теплоносителя к числу важнейших ее качеств относятся отсутствие выпадения осадков на поверхностях теплообмена и минимальная коррозионная активность. Стабильной называют воду, которая не вызывает коррозии поверхности металла, с которой она соприкасается, и не выделяет на этих поверхностях осадки карбонатов кальция [60].

Стабильность определяется индексом Ланжелье по формуле (4):

$$J = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (4)$$

где pH_s – это pH равновесного раствора, насыщенного карбонатом кальция; pH_s определяется расчетным путем или по номограмме [60].

Коррозионная активность воды, т. е. ее агрессивность по отношению к металлам, проявляется, когда индекс стабильности J является отрицательной величиной ($J < 0$) [60].

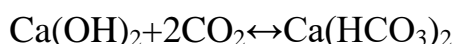
Если индекс стабильности больше единицы ($J > 1$), то на стенках начинается отложение карбоната кальция. Вода, которая используется в качестве теплоносителя, должна иметь индекс стабильности J , близкий к 0 [60].

Для поддержания стабильности воды в заданных пределах необходимо регулировать несколько параметров: pH , щелочность или карбонатную жесткость. Стабильность увеличивается при введении карбонатов натрия или кальция, подщелачивании, а уменьшается при умягчении воды или введении кислоты [60].

Этот показатель характеризует стабильность воды, то есть ее коррозионную активность по отношению к стальным трубам и резервуарам, или, наоборот, склонность к образованию на них карбонатных отложений, пассивирующих поверхность [60].

Воды, где основное карбонатное равновесие соблюдается, называют стабильными. Такие воды не меняют свой состав, контактируя с карбонатами, карбонатными защитными пленками и бетоном. Воды с избытком свободной угольной кислоты называются агрессивными. При контакте с ними бетона или карбонатных пленок происходит растворение карбонатных составляющих [60].

Агрессивное воздействие этих вод наблюдается при растворении карбоната кальция и извести:



Оценить химическую сбалансированность воды можно с помощью так называемого индекса насыщения Ланжелье или Индекса насыщения (ИН), позволяющего количественно определить направленность и степень воздействия воды на поверхности, с которыми она контактирует. Ланжелье в ходе исследований обнаружил, что создание и поддержание определенных химических условий может способствовать значительному росту срока службы металлического оборудования в замкнутых контурах циркуляции воды, а также предотвращению разрушения гидравлических конструкций из железобетона. Индекс насыщения – это безразмерная величина, которая зависит от значения нескольких параметров: водородного показателя pH , общего солесодержания, общей щелочности, жесткости, температуры. На

практике его рассчитывают из этих величин, используя специальные таблицы или номограммы [60].

Расчет Индекса Ланжелье (ИН) производится по следующей формуле (5):

$$ИН = pH + K_{\text{темп}} + K_{\text{щелочн}} + K_{\text{жестк}} - K_{\text{соль}}, \quad (5)$$

где pH – кислотно-щелочной баланс воды;

$K_{\text{темп}}$ – температурный коэффициент;

$K_{\text{щелочн}}$ – коэффициент общей щелочности;

$K_{\text{жестк}}$ – коэффициент жесткости;

$K_{\text{соль}}$ – коэффициент минерализации [60].

При внешней сложности применять эту формулу достаточно просто, чему помогает также пользование таблицей, выведенной Ланжелье. По величине индекса Ланжелье делаем выводы. Расчетная величина, равная нулю, говорит о нейтральности воды. Если результат отрицательный - вода коррозионно активна. В случае положительного результата ясно, что эта вода провоцирует образование слоя карбоната кальция, при этом она менее коррозионно активна [60].

При прохождении преддипломной практики на ТОО «Тенгизшевройл» в период с 10.01.2019 по 04.02.2019 был проведен мониторинг гидрохимических характеристик технологической воды ТШО (таблица 9) с целью расчета по полученным показателям индекса Ланжелье и определение, к какому классу относится данная вода: коррозионноактивная, стабильная или нейтральная. Коэффициенты для расчета были взяты из таблицы 9.

Таблица 9 – Результаты мониторинга гидрохимических характеристик технологической воды ТШО

Показатели	Дата							
	17.01	16.01	21.01	23.01	25.01	28.01	30.01	4.02
Ca ²⁺ , мг/л	48.0	50.0	49.5	50.0	48.7	50.0	49.2	50.0
Общая Щ.(НСО ₃ ⁻), мг/л	435.0	430.0	428.0	425.0	431.0	430.0	435.0	433.0
СО ₃ ²⁻ , мг/л	49.0	50.0	48.0	43.0	47.0	45.0	49.0	48.0
Общее солесодер.	280.0	300.0	275	285	290	295	285	292
t°	18	18	18	17.5	18.2	18.7	18.5	19
pH	6.5	6.8	6.7	6.9	6.7	6.9	6.8	6.9

По результату мониторинга гидрохимического состава технологической воды (таблица 9) ТОО «Тенгизшевройл» был рассчитан индекс Ланжелье.

$$pH = 6.8$$

$$K_{\text{тем.}} = 0.5$$

$$K_{\text{щелоч.}} = 2.6$$

$$K_{\text{жест.}} = 1.3$$

$$K_{\text{соль}} = 12$$

Расчет приведен ниже по формуле (6):

$$ИН = 6.8 + 0.5 + 2.6 + 1.3 - 12 = -0.8 \quad (6)$$

ИН = - 0.8, следовательно, технологическая воды ТОО «Тенгизшевройл» коррозионноактивна и может вызывать коррозию внутренней поверхности трубопроводов и технологического оборудования. Коэффициенты для расчета взяли из таблицы 10:

Таблица 10 - Значения для определения коэффициентов в формуле Ланжелье

Общая щелочность	мг /л	25	50	75	100	150	200	400	800	1000
Коэффициент щелочности	-	1.4	1.7	1.9	2.0	2.2	2.3	2.6	2.9	3.0
Жесткость по кальцию	мг /л	50	75	100	150	200	300	600	800	1000
Коэффициент жесткости	-	1.30	1.50	1.60	1.80	1.90	2.10	2.35	2.50	2.60
t°	С°	0.0	2.8	7.8	11.7	15.6	18.9	28.9	34.4	40.6
Температурный коэффициент	-	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.8	0.9
Общее солесодержание	мг /л	0	1000	2000	3000	4000	5000	-	-	-
Коэффициент солесодержания	-	12.0	12.1	12.2	12.25	12.3	12.35	-	-	-

3.4 Изучение возможности снижения коррозионной активности технологических вод ТШО

В условиях «ТШО» в настоящее время для снижения коррозионной активности воды и защиты трубопроводов от коррозии применяются следующие ингибиторы: BRP81202K, BPR1330, CGW336, RaH3or 1111, BPC67210, CRW85689, BPR34260K (таблица 11).

Таблица 11 – Характеристика ингибиторов коррозии, применяемых в «ТШО» для снижения коррозионной активности технологической воды

Наименование	Плотность при 15 °С, г/см ³	Температура замерзания, °С	Вязкость при 40 °С, сПз	Цвет/Запах
BRP81202K	0.866-0.89	(-)15	10	Коричневый/Ароматический
BPR1330	0.99-1.05	(-)16	-	Коричневая жидкость со спиртоподобным запахом
CGW336	0.916	(-)15	5	От светло-желтого до янтарного
RaH3or 1111	0.94	(-)20	3.7	От светло-желтого до янтарного
BPC67210	1.767	(-)50	Не применимо	От бесцветного до слабо желтого со слабым запахом
CRW85689	1.05-1.12	(-)16	<10	Бесцветная жидкость
BPR34260K	0.9	(-)15	40	Бесцветная жидкость

Состав данных ингибиторов зашифрован и не раскрывается фирмами-производителями [44].

Поэтому нами для снижения коррозионной активности технологических вод ТШО было предложено испытать в качестве ингибиторов коррозии следующие полифосфатные реагенты:

- полифосфат натрия NaPO_3 ;
- дифосфат марганца $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- силикофосфат натрия марганца $\text{MnNa}(\text{PO}_3)_3\text{SiO}_2$

Исследования проводили гравиметрическим методом, описанном в разделе 2 [59], в качестве образцов использовали стальные пластинки размерами 30x50x1 мм. Испытания проводили на модельной воде, имитирующей состав технологической воды ТШО. По этим результатам рассчитали защитную способность исследуемых фосфатных ингибиторов (Z, %), которую определяли по формуле (7):

$$Z = \frac{(V_{\text{воды}} - V_{\text{инг.}})}{V_{\text{воды}}} * 100\% \quad (7)$$

где $V_{\text{воды}}$ – скорость коррозии в воде, мг/см²·сут;

$V_{\text{инг.}}$ – скорость коррозии в ингибиторе, мг/см²·сут

Полученные результаты о скорости коррозии ингибиторов представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Коррозионная стойкость стали Ст3 в растворах ингибиторов. Время испытаний 12 суток. Площадь поверхности образца 25,74 см².

Коррозионная среда	Конц-я ингибитора мг P ₂ O ₅ /л	Масса образца, г			Потери массы образца, Δm, г	Скорость коррозии, V _{кор} , мг/см ² ·сут
		до опыта, г	после опыта, г	после очистки, г		
H ₂ O	0	6,4694	6,4720	6,4302	0,04	0,1295
NaPO ₃	5	7,0903	7,0935	7,0573	0,033	0,1068
	10	6,7944	6,7903	6,7644	0,030	0,0971
	20	6,5185	6,5060	6,4981	0,0204	0,0660
	50	6,6890	6,6867	6,6775	0,0115	0,0372
	100	6,9970	7,0052	6,9944	0,0026	0,0084
MnNa(PO ₃) ₃ SiO ₂	5	6,3527	6,3804	6,3219	0,0308	0,0997
	10	6,7889	6,8115	6,7550	0,0339	0,1097
	20	6,7397	6,7675	6,6971	0,0426	0,1379
	50	6,7585	6,7723	6,7154	0,0431	0,1395
	100	6,8864	6,8746	6,8414	0,0450	0,1456
MnH ₂ P ₂ O ₇	5	6,2785	6,3055	6,2352	0,0433	0,1401
	10	6,7056	6,7390	6,5678	0,1378	0,1461
	20	7,2470	7,2605	7,1973	0,0497	0,1609
	50	6,7531	6,7700	6,7081	0,045	0,1456

Определим защитную способность NaPO₃ по формуле (8):

$$z = \frac{(0,1295 - 0,0631)}{0,1295} * 100\% = 51,3\% \quad (8)$$

Определим защитную способность MnNa(PO₃)₃SiO₂ по формуле (9):

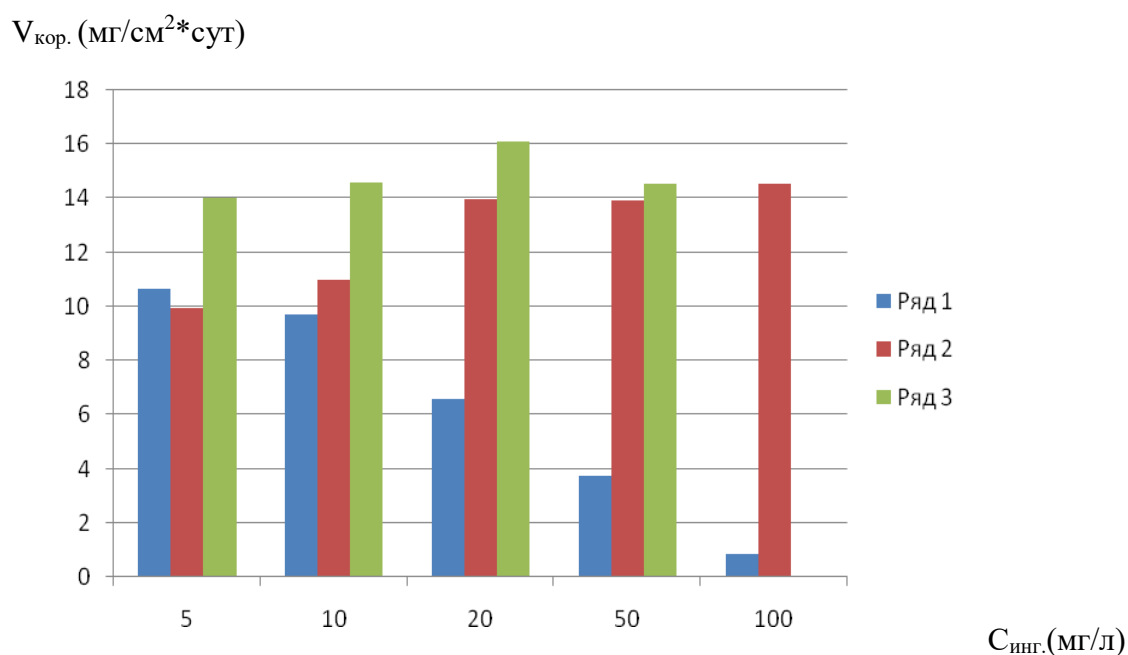
$$z = \frac{(0,1295 - 0,12648)}{0,1295} * 100\% = 2,33\% \quad (9)$$

Определим защитную способность MnH₂P₂O₇ по формуле (10):

$$z = \frac{(0,1295 - 0,1482)}{0,1295} * 100\% = -14,4\% \quad (10)$$

Отрицательное значение Z для кислого дифосфата марганца свидетельствует, что в данном случае этот фосфат стимулирует развитие коррозионных процессов и не может быть использован для снижения коррозионной активности технологической воды ТШО.

Из результатов следует, что оптимальным ингибитором, эффективно снижающим скорость коррозии нелегированной стали является полифосфат натрия, который уже при концентрации 5 мг/л снижает скорость коррозии металла в 1,2 раза, а при увеличении концентрации до 50 мг/л. скорость коррозии снижается в 4 раза. $MnH_2P_2O_7$ является стимулятором коррозии, так как его защитная способность меньше 0. $NaPO_3$ является наилучшим ингибитором коррозии. Максимальное значение защитной способности для концентрации 100 мг/л составляет 93,5 % в соответствии с рисунком 4.



1 ряд - $NaPO_3$; 2 ряд - $MnNa(PO_3)_3SiO_2$; 3 ряд - $MnH_2P_2O_7$

Рисунок 4. Зависимость скорости коррозии стали (Ст3) от концентрации ингибиторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По полученным результатам сделаны следующие краткие выводы:

1. Проведен общий анализ гидрохимических свойств технологической воды ТШО и показано, что общее солесодержание не превышает 280 мг/л. Общая щелочность составляет 425-435 мг/л. Воду можно отнести к хлоридно-сульфатному типу, так как содержание хлоридов составляет 58-60 мг/л, а сульфатов 35-40 мг/л. Нитраты и фосфаты присутствуют в незначительных количествах. Содержание катиона кальция не превышает 50 мг/л. Также установлено присутствие сероводорода в количестве 4 мг/л.

2. По значениям общей щелочности, жесткости и общего солесодержания с учетом температуры воды рассчитан индекс насыщения Ланжелье, значение которого составляет отрицательную величину, равную - 0,8, следовательно, технологическая вода ТОО «Тенгизшевройл» коррозионноактивна и может вызывать коррозию внутренней поверхности трубопроводов и технологического оборудования.

3. Изучена коррозионная стойкость нелегированной стали в модельной воде, имитирующей состав технологической воды ТШО в присутствии полифосфата натрия, дифосфата марганца и силикофосфата натрия-марганца в зависимости от их концентрации. Показано, что в растворах полифосфата натрия в исследуемой воде уже при концентрации 5 мг/л скорость коррозии металла снижается в 1,2 раза, а при увеличении концентрации до 50 мг/л скорость коррозии снижается в 4 раза, защитный эффект при этом составляет 51,3%. Максимальный защитный эффект наблюдается для концентрации NaPO_3 100 мг/л – 93,5%.

4. Установлено, что снижение коррозионной активности технологической воды ТШО возможно при использовании в качестве ингибитора полифосфата натрия при концентрациях 5-50 мг/л.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все поставленные в работе задачи решены полностью.

Оценка достоверности полученных результатов. Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с применением современных физических и физико-химических методов исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий

3. Химическая технология: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений: В 2 т. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. – Т. 1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – с. 70
4. Абрамов Н. Н. Водоснабжение. Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М, Стройиздат, 1974 – с.400
7. Косинов Б.В. Ее величество вода. Эковод, 2010 - 56 с.
8. М. А. Сомов, канд. техн. наук, доцент. Водопроводные системы и сооружения. Стройиздат, 2002 – с. 26
9. Вольф И.В. Химия и микробиология природных и сточных вод. - Л.: Ленинградский университет, 1973, 65 с.
10. Морозова О. Г. Химия окружающей среды. Ч.1: Химия гидросферы. - Красноярск: СибГТУ, 2002., 72 с.
11. ГОСТ 17.1.1.01-77 Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения
12. ГОСТ 18963-73 «Вода питьевая. Методы санитарно-бактериального анализа», М.: Госстандарт, 1985. – 22 с.
13. ГОСТ 2874-73 «Вода питьевая» М.: Госстандарт, 1985. – 234 с.
14. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования - М.: 2004. - 328 с.
15. Ивчатов, Малов: Химия воды и микробиология, 2010 г.- 44 с.
16. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. - М.: Московский университет, 1998-99с.
17. Баглай В. Мутность воды. Методы устранения/В. Баглай//Бани и Бассейны. – 1999. - №5. - с.1
18. Звягинцева А.В. Химия воды и водоподготовка. Воронеж: Воронежский государственный технологический университет, 2001, 65 с.
19. Аксенов В. И. Ладыгичев М. Г. Водное хозяйство промышленных предприятий: Справочное издание: В 2-х книгах. Книга 1/Под ред. В. И. Аксенова. – М.: Теплотехник, 2005. – 640 с.
20. Гудков «Механическая очистка сточных вод». 2003 г., 211 с.
21. Малышина Е.Г. Природное загрязнение водных ресурсов/ Е. Г. Малышина// ФГБУ "Приволжское УГМС". - 2014 г. - с.3
22. Коренев Ю.М., Овчаренко В.П. «общая и неорганическая химия». Часть 1. 2000 г., 191 с.
23. Наберухин Ю.И. «Странные свойства воды». 1996 г., 101 с.
24. Самбурский, Г. А. Технологические и организационные аспекты процессов получения воды питьевого качества / Г. А. Самбурский, С. М. Пестов. – М.: Издательские решения, 2016. –54 с.

25. Арустамов Э. А., Бархалова Н. В., Леванова И. В. Экологические основы природопользования: Учебник. – 31 изд., перераб. и доп. М.: Дашков и Ко, 2006. – 41 с.
26. Эткинс П. Физическая химия. Том 1.1980 г., 251с.
27. Грабин Павел. Жесткость воды и ее устранение. 2004г., 165 с.
28. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. 2007., 321 с.
29. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975. 236 с.
30. Трушкина Л.Ю., Трушкин А.Г., Демьянова Л.М. Гигиена и экология человека: Учебное пособие. Серия «Учебники, учебные пособия». Ростов н/Д: Феникс, 2003. – 448 с.
31. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.. — М.: Советская энциклопедия, 1988 г, 675 с.
32. Кагановский А. М. Очистка промышленных сточных вод.1994., 354 с
33. М.П.Волынец. Аналитическая химия. 2006 г., 421 с.
34. Двуокись углерода в природных водах: Методические указания/ Составитель Кузьмина И.А. - НовГУ, Великий Новгород, 2007. – 3 с.
35. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. – 448 с.
36. Демина, О. Н. Регулирование рН воды, очищаемой в горизонтальных отстойниках, с помощью диоксида углерода/Демина О. Н// Экология и природопользование. – 2005. - с. 4
37. Андреев И.Н. Коррозия металлов и их защита. – Казань:Татарское книжное издательство, 2001. – с.68-70
38. Лукьянов П.М. Краткая история химической промышленности. – М.: Издательство АН СССР, 1999. – С. 55-56
39. Чухарева Н.В., Абрамова Р.Н., Болсуновская Л.М. – Коррозионные повреждения при транспорте скважинной продукции. – Томск, 2009. - с.5
40. Патент РФ № 98105656/02. Ингибитор коррозии. Феофанов В.Н., Карраск М. П., Агафонов Г.И., Брусаков В.П., Анискин Ю.Н., Моисеев И.К., Орлов М.И. Заявлен: 25.03.1998. Опубликовано: 10.12.2000, бюл № 21
41. Кузнецов М. В., Новоселов В. Ф., Тугунов П. И., Котов В. Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учебник для вузов. – М.: Недра, 1992. – 238 с.
42. Наружная антикоррозионная изоляция труб, Технические условия 39-0147585-49-98/НПО «ЗНОК и ПДД», 1997. – 14с.
43. Проспект фирмы «Маннесманн» (ФРГ), 1993
44. Техрегламент ТШО
45. Патент РФ № 2603778 Акустическая излучающая система интенсификации нефтедобычи. Майоров В. А. Александров В. А.
46. Brown M.: “Full Scale Attack”, Review, 30 The BP Technology Magazine (October-November 1998): 30-32.
47. Richardson SM and McSween NY:Geochemistry: Pathways and Processes. Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc.,1989.

48. Mike Crabtree, David Eslinger, Phil Fletcher, Ashley Johnson, George King: "Full Scale Attack", 2002: 57-58.
50. Кащавцев В.Е. Солеобразование при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко. М.: 2004. — с. 212
52. Акользин П. А. Предупреждение коррозии оборудования технического водо- и теплоснабжения. М.: Metallurgia, 1998. - с. 51
53. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии/Под ред. И. В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 303 с.
54. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. - М.: Химия, 1988. - 203 с.
57. Романова С. М. Бессточные водоемы Казахстана. Том 2. Качество воды. Алматы, 2012. - с.91
58. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. д-ра хим. наук Ю. Ю. Лурье. Издание 2-е, исправленное. М., «Химия», 1973.
59. ГОСТ 9. 502-82. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. – М., 1983.
60. Строительные нормы и правила СНиП РК 4.01-02-2009. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Приложение 6.

Список периодических изданий

6. Ктн доцент ПТЭ Арсенов В. Г. Схемы систем производственного водоснабжения/В. Г. Арсенов// Строительство и Проектирование – 2015. – 13 октября - с.1
49. Камалетдинов Р.С. Обзор существующих методов предупреждения и борьбы с солеотложением в погружном оборудовании / Р.С. Камалетдинов // Инженерная практика: пилотный выпуск. Декабрь, 2009. -с. 12
51. Шангараева Л.А. Метода предотвращения отложения солей в нефтяных скважинах // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXVII междунар. науч.-практ. конф. № 11(24). – Новосибирск: СибАК, 2013
55. Теория и практика применения комплексонов в энергетике (Окончание), Рудакова Г. Я, Ларченко В. К, Цирульникова Н. В. , Источник: ГУ «Кузбасский центр энергосбережения»
56. Саматова Ш. Ю., Абдуллаева К. Т. Техничко-экономические показатели по внедрению новой технологии ИОМС в водогрейных котлах // Молодой ученый. — 2015. — №4. — С. 250-252.

Список ссылок в интернете

1. Конспект лекций "Общая химическая технология» // http://bookwu.net/book_obshhaya-himicheskaya-tehnologiya_1143/11_glava-hoda-v-himicheskoy-promyshlennosti. Дата посещения: 28.01.2019

2. Воздух и вода в химической промышленности // <https://studopedia.org/1-8421.html> Дата посещения: 27.01.19

5. Проектирование системы водоснабжения // <http://skkvartal-nn.ru/vodosnabzhenie-i-kanalizatsiya/vodosnabzhenie/proektirovanie-sistemy-vodosnabzheniya>
Дата посещения: 28.01.19

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Салдовникова А. В.

Название: ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ТОО «ТЕНГИЗШЕВРОЙЛ» (ТШО)

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1: 13,1

Коэффициент подобия 2: 2,8

Тревога: 28

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Работа выполнена самостоятельно и
защита диссертации.

06.05.2019

Дата

Камышев

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Солодовникова А. В.

Название: ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ТОО «ТЕНГИЗШЕВРОЙЛ» (ТШО)

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1:13,1

Коэффициент подобия 2:2,8

Тревога:28

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите.

6.05.2019

Дата

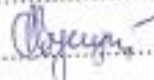
Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

На основании записки кандидата руководителя
Татьяны И. Исковой из академии наук поделкой (матрица
и чеканка поделкой $K_1 = 0,1$ $\leq 50\%$, $K_2 = 0,2$ $\leq 20\%$)
работы допускается к защите

6.05.2019



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения