

МИНИСТЕРСТВО ТОПЛИВА И ЭНЕРГЕТИКИ РФ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**Инструкция по применению водорастворимого
ингибитора коррозии Амфикор для защиты
нефтепромыслового оборудования от коррозии
в системах ШУД и нефтесбора**

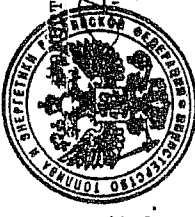
РД 39-14-06-638-96

2003

СОГЛАСОВАНО

Директор Департамента
НЦ "Роснефть"

А. А. Джавадян
"д" "серия" 1996г.



УТВЕРЖДАЮ

Директор Департамента
Министр Минтопэнерго
В. В. Бушуев

В. В. Бушуев
"05" августа 1996г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДРУЖИТ

инструкция по применению водорастворимого ингибитора коррозии Амфикор для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в системах ПВД и нефтесбора

РД 39-14-06-638-96

настоящий документ разработан:

Акционерным обществом "НАТОР" (АО "НАТОР")

Производственным объединением "Татнефть" (По "Татнефть")

Производственным объединением "Башнефть" (По "Башнефть")

Производственным объединением "Ломиннефть"

Директор АО "НАТОР" А. В. Степанов

Главный инженер По "Татнефть" Ю. В. Тахутянин 199 г.

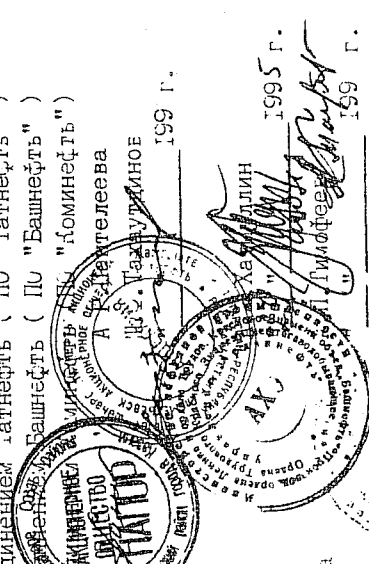
Главный инженер НГДУ "Арланнефть" А. В. Степанов 1995 г.

Зам. главного инженера НГДУ "Аксаковнефть" А. В. Степанов 199 г.

Главный инженер НГДУ "Тобукнефть" А. В. Степанов 1995 г.

Начальник Управления Госгортехнадзора России А. В. Степанов

Письмо № 10-03/110 "8" "04" 1996 г.



И. М. Алексеев
"07" "09" 1995 г.
И. А. Дадочнов
"04" "04" 1996 г.

АННОТАЦИЯ

ОТВЕТСТВЕННЫЕ ИСПОЛНИТЕЛИ

Ст. научный сотрудник
АО "НАИОР"

Р. Ф. Тишанкина
" " *х/и* 1995 г.

ИСПОЛНИТЕЛИ :

Гл. технолог
ИГДУ "Баргннефть"

Ален
Г. А. Аленкин
" " 1994 г.

Иач. отдела ПЦД
ИГДУ "Альметьевнефть"

Р. Р. Илязов
Р. Р. Илязов
" " 1998 г.

Ведущий инженер отд. ПЦД
ИГДУ "Альметьевнефть"

Ж. А. Баязитов
Ж. А. Баязитов
" " 1998 г.

Зав. лаб. коррозии
ИГДУ "Арланнефть"

С. Б. Дорофеев
С. Б. Дорофеев
" " 1994 г.

Зав. лаб. коррозии
ИГДУ "Среднехольскаянефть"

Р. Ф. Гагин
Р. Ф. Гагин
" " 1995 г.

Зав. лаб. коррозии
ИГДУ "Аксаковнефть"

Р. А. Андреев
Р. А. Андреев
" " 1995 г.

Инженер по ТЭ
"Тобукнефть"

В. Н. Ульянова
В. Н. Ульянова
" " 1995 г.

Е. В. Зайцев

Настоящий документ содержит сведения о технологии применения ингибитора коррозии Амфикор для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в системах ПЦД и нефтесбора

Приведены сведения о физико-химических свойствах реагента, технология его применения, правила входного контроля и хранения, требования техники безопасности, технические средства и материалы для осуществления технологического процесса.

В разработке руководящего документа принимали участие сотрудники АО "НАИОР": зав сектором Тишанкина Р. Ф., ст. науч. сотр. Раимова Л. С., вед. инженер Иванов В. А., инженер Кострова М. И., инженер Тишанкина И. В., инженер Нивина Т. Б., инженер Каиров О. Н.

Инструкция разработана на основании опытно-промышленных испытаний ингибитора коррозии Амфикор, проведенных на предприятиях объединений "Татнефть", "Башнефть", "Коминнефть".

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Ингибитор коррозии Амфикор является водорастворимым ингибитором и ограничено распределяется в нефти. Для эффективной защиты оборудования в системе сбора обводненной нефти концентрация Амфикора в отделившейся от нефти воде должна быть не менее 15 г/м^3 .

по применению водорастворимого ингибитора коррозии Амфикор для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в системах ППД и нефтесбора

1.2. Амфикор представляет собой аммонийную соль алкилфосфористой кислоты в растворителе, выпускается по ТУ ЗФ-12966038-004-95.

1.3. Основные физико-химические показатели ингибитора приведены в таблице.

РД ЗФ-14-06-638-96

Наименование показателя	Значение показателя
1. Внешний вид	Однородная жидкость светлого коричневого цвета
2. Массовая доля фосфора, %, в пределах	1,8 - 2,2.
3. Плотность при 20°C, кг/м ³	930
4. Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с, не более	2,705
5. Температура начала кипения, °C	64
6. Температура вспышки, °C: в открытом тигле	16
7. Температура самовоспламенения, °C	19
8. Температура затывания, °C	415
9. Растворимость в воде и нефти	минус 15
10. Распределение ингибитора в системе нефть-вода, %	растворяется неограниченно
11. Концентрация водородных ионов (pH) водного раствора реагента с массовой долей 1%, в пределах	растворяется ограниченно
12. Защитное действие не менее 90% в стандартном растворе минерализованной воды, содержащей следы Fe, сероводород и углеводорода при дозировке реагента, мг/дм ³	30 в нефти, 70 в воде
13. Массовая доля метилового спирта, %, в пределах	5,5 - 6,5
	50 - 55

Срок введения установлен с 06.08.1996 г.

Вводится впервые

Настоящая инструкция является руководящим документом для инженерно-технических работников при проведении работ по защите от коррозии нефтепромыслового оборудования систем ППД и нефтесбора.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Ингибитор коррозии Амфикор рекомендуется для защиты трубопроводов системы поддержания пластового давления и нефтесбора, транспортирующих нефть с расслоенной или меняющейся по длине нефтепровода структурой потока.

1.1.1. Нижний предел обводненности нефти, при котором можно применять Амфикор, определяется экспериментально по результатам исследований межфазного распределения ингибитора.

При получении ингибитора и по истечении срока хранения должен производиться контроль качества ингибитора на соответствие его требованиям технических условий ТУ 39-12966038-004-95.

2. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ПРОЦЕССУ, И СРЕДСТВА ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

2.1. Технологический процесс применения Амфикора обеспечивает не менее чем 90% защиту от коррозии оборудования системы утилизации сточных вод и сбора обводненной нефти.

2.2. Технологический процесс не оказывает отрицательного влияния на процесс подготовки нефти и не ухудшает ее качество. Ингибитор и продукты его разложения не отравляют катализаторы, применяемые при переработке нефти, а также не ухудшают качество нефтепродуктов, не являются питательной средой для сульфат-реакции.

2.3. Условия применения ингибитора, дозировка и способ обработки трубопроводов конкретизируются в ходе опытно-промышленных и контрольных испытаний технологического процесса на конкретном объекте.

2.4. Условия рационального использования ингибитора коррозии Амфикор:

- наличие в агрессивной среде растворенной углекислоты, сероводорода и растворенного кислорода не более 1.5 мг/л;

- наличие в сточной воде растворенного кислорода выше 1.5 мг/л, приводит к увеличению рабочей концентрации ингибитора в 1.5 - 2 раза;

- выбор оптимальной концентрации ингибитора при использовании его для защиты системы нефтесбора с обводненностью 20% и выше осу-

ществляется исходя из межфазного распределения его в нефтяной эмульсии, которое составляет в водной среде 70% и 30% в нефти;

- запрещается одновременное использование в защищаемой среде прочих реагентов, содержащих в своем составе неионогенные ПАВы, например неонылы, синтанолы, которые резко снижают эффективность водорастворимого реагента Амфикор:

- при наличии в системе зараженности СВВ рекомендуется наряду с закачкой Амфикора проводить бактерицидные обработки 1 раз в месяц в летнее время и 1 раз в квартал в зимнее время ингибиторами-бактерицидами, например СНПХ-1004, СНПХ-1003 в концентрации 100 мг/л.

2.5. Система подачи ингибитора в защищаемую систему должна обеспечивать равномерное распределение ингибитора в транспортируемой жидкости. Дозировка ингибитора Амфикор в состоянии поставки осуществляется через диспергатор на приемный коллектор насоса очистных сооружений или КНС, выкидные линии добывающих скважин.

2.6. Дозировка ингибитора Амфикор осуществляется при помощи блочных автоматизированных установок БР-2.5, БР-10 и др. (ОСТ 26-18-5-88Е "Блоки технологические газовой и нефтяной промышленности. Общие технические требования") или дозатора типа НД (ОСТ 26-06-2003-77 "Насосы дозирочные плунжерные и агрегаты электронасосные на их базе. Технические условия").

2.7. Ингибитор коррозии Амфикор обеспечивает нормальный режим работы дозирочных насосов при любой температуре окружающей среды.

2.8. Дозировочный насос должен выравнивать давление по линии между магистралью давлениями системы в точке ввода ингибитора.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ АМФИКОР ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТРУБОПРОВОДОВ СИСТЕМЫ ПШД И СИСТЕМЫ СБОРА ОБВОДНЕННОЙ НЕФТИ

3.1. Требования к подготовке испытания технологии применения Амфикор.

3.1.1. При поступлении ингибитора коррозии с завода изготовителя с каждой партии отбирается проба не менее 500 см³ для проведения анализов по входному контролю качества на соответствие требованиям технических условий ТУ 39-12966038-004-95. Проба отбирается на месте заполнения а/цистерны и доставляется в лабораторию для проведения анализов. На этикетке, наклеенной на бутылку с герметичной пробкой, должны быть следующие сведения:

- дата отбора пробы
 - название продукта по паспорту
 - N паспорта на продукт
 - ф. и.о. водителя и гос. N а/цистерны
- Ингибитор коррозии Амфикор транспортируется автоцистерной, освобожденной от остатков других продуктов и сливается в емкость, предварительно очищенную и пропаренную.

3.1.2. На объектах где предполагается применение ингибитора коррозии, должны быть проведены основные виды работ:

- выбор оптимального варианта технологии ингибиторной защиты для данного объекта;
- выявление рациональной точки ввода ингибитора в систему (технологическую схему);
- выбор и подготовка точек контроля коррозии;
- выбор и подготовка средств осуществления технологического процесса.

3.1.3. На оборудованных точках контроля произвести отбор проб воды для анализа на содержание кислорода, сероводорода, углекислого газа и зараженности СВВ.

3.1.4. В точках контроля произвести оценку агрессивности нефтепродуктов сред гравиметрическим или электрохимическим методами.

3.1.5. Испытания ингибитора и его внедрение проводятся в соответствии с технологическим регламентом, утвержденным главным инженером нефтегазодобывающего управления.

3.1.6. В целях создания условий для рационального использования ингибитора предусматриваются следующие технологические приемы:

- обработка эксплуатационных скважин ингибитором в состоянии поставки;

- очистка внутренней поверхности трубопроводов от отложений;

- ритмичная дозировка ингибитора в нефтяную эмульсию или сточные воды;

- подача ингибитора в нефтяные коллекторы осуществляется в водный подслои, образующийся при разделении транспортируемой продукции скважин на нефтяную и водную фазы.

3.1.7. Технология применения Амфикора включает:

- постоянную дозировку для защиты оборудования и коммуникаций в системе ПШД, транспортирующей сточные воды угленосного типа и концентрации 25 г/м³ и сточные воды деэконского горизонта 60 г/м³ жидкости без предварительной ударной дозировки;

- постоянную дозировку для защиты оборудования и системы насосов. Величина концентрации вычисляется в зависимости от типа эмульсии (угленосный или деэконский горизонт) и составляет 25-30 г/м³ и 65-80 г/м³ эмульсии соответственно без ударной дозы.

4. ОЦЕНКА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ В ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ

4.1. Защитное действие ингибитора Амфикор в системе ППД определяется:

-гравиметрическим методом путем сравнения скорости коррозии образцов-свидетелей, установленных в трубопровод до и в процессе закачки ингибитора (ОСТ 39-099-79);

-электрохимическим методом (приложение 1).

Образцы-свидетели после экспозиции в среде обрабатываются в соответствии с ОСТ 39-099-79. Время экспозиции образцов до и в процессе испытания каждого режима дозирования ингибитора должно быть одинаковым, но не менее 21 суток. Скорость коррозии по образцам-свидетелям до испытания Амфикора определяется в отсутствии "остаточного" содержания других ингибиторов или дезмульгаторов-ингибиторов коррозии как в системе нефтесбора, так и в системе ППД.

Расчет величины защитного эффекта, определяемый гравиметрическим методом, проводится по ОСТ 39-099-79.

4.2. Эффективность Амфикора в системе нефтесбора определяется электрохимическим методом в водном отстое нефтяной эмульсии. Расчет величины защитного действия проводится в соответствии с приложением 1.

4.3. Периодичность оценки защитного действия Амфикора при каждом исследуемом режиме дозирования ингибитора и при промышленном применении составляет один раз в месяц.

4.4. При испытании ингибитора Амфикор, а также при внедрении его необходимо производить отбор проб воды или эмульсии по всей

длине защищаемого направления и определять в водной фазе содержание Амфикора по методике изложенной в приложении 2.

4.5. Оптимальной дозировкой, подаваемой на прием насосов-дозаторов считается та доза, при которой достигается степень защиты не менее 90%, а концентрация ингибитора в конце защищаемого направления составляет не менее 15 г/м³ водной фазы. Если указанные параметры при установленном удельном расходе не достигают требуемых величин, то расход реагента увеличивается.

4.6. Основным критерием эффективности применения ингибитора коррозии Амфикор является снижение аварийности нефтепромыслового оборудования.

4.7. При наличии в защищаемых средах сульфат-восстанавливающих бактерий применение Амфикора не дает высокого технологического эффекта по порывности. В этом случае обязательным условием для эффективности работы Амфикора по защите от коррозии является применение бактерицидных обработок (см. п. 2.4. настоящего РД).

5. УКАЗАНИЯ МЕР ПО БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1. В соответствии с результатами исследований Львовского НИИ эпидемиологии и гигиены Амфикор по степени воздействия на организм человека в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 относится к 3 классу умеренно-опасных веществ. Величина средне-смертельной дозы для белых крыс (самки самцы) составляет 1500-2430 мг/кг.

Ингибитор не обладает мутагенным, эмбриотоксическим, гератогенным, гонадотоксическим, аллергенным действием. По параметрам кумулятивности К_{сум}=3,39 препарат относится к веществам средней степени кумуляции.

Пороговая доза общетоксического действия - 4.9 мг/кг. Максимально не действующая доза - 1.6 мг/кг.

Не отмечено кожно-резорбтивного и местнораздражающего действия Амфикора на кожу. Амфикор вызывает слабое повреждение слизистой оболочки глаза, разведение препарата 1:10 не вызывает повреждения слизистой.

В водных растворах Амфикор стабилен и токсичных соединений не образует. Пороговая концентрация по влиянию на общий санитарный режим водоемов $PK_{сан}=1.2 \text{ мг/дм}^3$. Пороговая концентрация по запаху при 20°C - 60.7 мг/дм^3 , по пенообразованию - 0.22 мг/дм^3 .

ПДК Амфикора в воде водоемов составляет 0.22 мг/дм^3 , лимитирующий показатель вредности - органолептический. ПДК для рыбохозяйственных водоемов 0.2 мг/дм^3 .

5.2. Амфикор в воздушной среде токсичных соединений не образует. В случае разгерметизации оборудования возможно попадание в воздухе паров метилового спирта, ПДК которого в рабочей зоне составляет 5 мг/м^3 .

Методика газохромографического определения летучих компонентов ингибитора коррозии Амфикор в воздухе рабочей зоны в приложении 3 настоящего РД.

Применение ингибитора коррозии Амфикор должно осуществляться при соблюдении общих санитарно-гигиенических требований по ГОСТ 12.1.005-88 "Общих требований безопасности и промсанитарии" по ГОСТ 12.1.007-76 "Правил безопасности в нефтедобывающей промышленности" (Москва, Недра, 1976).

5.3. К работе с ингибитором Амфикор допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие обучение согласно "Положению о порядке обучения рабочих и инженерно-технических работников безопасных методов

работы на предприятиях и организаций МНП", требованиям настоящей инструкции и ознакомленные с вредным действием реагента на организм.

5.4. Беременные женщины, кормящие матери и лица, имеющие заболевания печени, почек, кожи, к работе с ингибитором не допускаются.

5.5. С целью исключения возможности попадания реагента в воздух рабочей зоны необходимо обеспечить полную герметичность емкостей, оборудования, коммуникаций и средств отбора проб; предусмотреть механизацию работ при применении реагента.

5.6. Работющие с Амфикором должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: костюмы из х/б ткани по ГОСТ 12.4.111-82, ГОСТ 12.4.112-82 или халаты по ГОСТ 12.4.131-83, ГОСТ 12.4.132-83, очки защитные типа О или ЭН по ГОСТ 12.4.013-85, резиновые перчатки по ГОСТ 20010-93 или рукавицы по ГОСТ 12.4.010-75, фильтрующий противогаз марки БКФ.

5.7. Дезазация загрязненной реагентом спецодежды производится кипячением в растворе соды с массовой долей 5% в течении 1-2 часов или замачиванием в течении суток в том же растворе.

5.8. В случае попадания реагента в глаза их следует промыть большим количеством воды, а затем раствором борной кислоты с массовой долей 1-2%.

5.9. При попадании реагента на кожу необходимо удалить продукт ватным тампоном, смоченным спиртом и промыть водой, затем раствором борной кислоты с массовой долей 1-2%.

5.10. Все производственные бригады и места работы должны быть обеспечены аптечками с набором медикаментов, инструментов и первичных материалов для оказания доврачебной помощи.

В состав аптечки должны входить средства от головной боли, болеутоляющие средства (анальгин и др.), йод, вазелин, перманганат калия, борная кислота, нашатырный спирт, бинты, жгуты, термометры, сердечные средства (корвалол, настойка валерианы), десенсибилизирующие средства (димедрол, глюконат кальция), сода, этиловый спирт с массовой долей 40%.

5.11. Амфikor в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 относится к легковоспламеняющимся жидкостям. Температура вспышки в закрытом тигле 19°C, в открытом тигле 16°C. Температура воспламенения 29°C, самовоспламенения 415°C.

5.12. Запрещается переливать реагент вблизи источников нагрева, искрения, открытого огня. Оборудование и трубопроводы должны быть заземлены. Все рабочие места должны быть обеспечены средствами пожаротушения (пенные и углекислотные огнетушители, песок, асбестовое одеяло). Электродвигатели, светильники и электропроводка установки по закачке Амфикора должны быть во взрывозащищенном исполнении.

5.13. В случае загорания небольших количеств реагента тушить его песком, кошмой, углекислотными или пенными огнетушителями. Развившиеся пожары разлитого реагента на большой площади тушить пенной струей.

5.14. Отогревать замерзшие трубы и запорную арматуру следует только паром или горячей водой. Пользование открытым огнем запрещается.

5.15. При необходимости проведения ремонтных работ трубопровода должны быть освобождены от реагента.

При чистке и ремонте цистерн и емкостей из под Амфикора следует руководствоваться правилами работ в замкнутых аппаратах.

5.16. Ингибитор коррозии Амфикор транспортируется в железнодорожных цистернах (по ГОСТ 10674-82), автоцистернах, стальных бочках и других видах тары, перевозится всеми видами транспорта в условиях, обеспечивающих сохранность продукта и тары.

5.17. Емкости заполненные реагентом (в том числе расходные емкости дозирующих установок) должны иметь четкие надписи: "Огнеопасно", "Не курить".

Емкости должны иметь указатель уровня, дыхательный клапан.

5.18. Амфикор должен храниться в стальных емкостях или в таре, исключающих попадание в них атмосферных осадков и пыли, защищенных от действия прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения реагента 5 лет.

Место хранения реагента должно быть обваловано, ограждено и обеспечено необходимыми средствами пожаротушения.

МЕТОДИКА

определения защитного действия ингибитора коррозии Амфикор электрохимическим методом

1. Назначение метода

Метод предназначен для определения эффективности защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования от коррозии, контактирующего с дренажными водами системы сбора и транспорта обводненной нефти и сточными водами системы ПЩ.

2. Принцип метода

Метод заключается в измерении поляризационного сопротивления металлических электродов в неингибированной и ингибированной средах с последующей оценкой защитного действия.

3. Мешающее влияние

На оценку защитного действия Амфикор в системе нефтесбора может влиять в сторону занижения вынос из пласта или из призабойной зоны других азот- или фосфорсодержащих ингибиторов. Также недостовernую оценку эффективности Амфикора при работе с ним в системе ПЩ можно получить, если в утилизируемые сточные воды попадает ингибитор или деаэмульгатор-ингибитор коррозии, применяемые в системе нефтесбора.

Для исключения влияния "остаточного" содержания ингибитора на достоверность результатов защитного действия необходимо определять это "остаточное" содержание других реагентов по существующим методикам. Если это содержание более 5 мг/л, то поляризационное сопро-

тивление в такой среде так называемое "фоновое" значение сопротивления при расчете защитного эффекта Амфикора использовать не рекомендуется. В подобных случаях для определения "фона" рекомендуется подбирать другую контрольную точку в защищаемой системе или обводненную скважину.

4. Аппаратура, материалы и реактивы

Установка, в комплект которой входят:

измеритель скорости коррозии Р-5035;

электрохимическая ячейка (рис. 1), представляющая собой стеклянный сосуд с боковыми отводами и горловиной, притертой под резиновую пробку номер 45;

стержневой измерительный преобразователь лабораторного типа (рис. 2), состоящий из корпуса (1), выполненного из оргстекла или тефлона, в который ввинчены и залиты эпоксидной смолой стойки из углеродистой стали (2) с гнездами для подключения к измерителю скорости коррозии. На стойки привинчиваются через резиновые уплотнения (3) и резиновые прокладки (4) исследуемые электроды (5), представляющие собой металлические стержни из стали марок Ст 3 по ГОСТ 380-88 или Ст 10, 20, 08 КП по ГОСТ 1050-88 диаметром 6 ± 0.01 мм и длиной 45 ± 0.01 мм. Измерительный преобразователь

вставляется в резиновую пробку номер 45 по ТУ 38-10518-85-88; магнитная мешалка по ТУ 25-11.834-80; кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор с массовой долей 15%; спирт этиловый по ГОСТ 18300-87; бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76; шкурка шлифовальная по ГОСТ 6456-82 или по ГОСТ 5014-82.

4.1. Подготовка к испытаниям

4.1.1. Отобранные в контрольных точках образцы водонефтяной

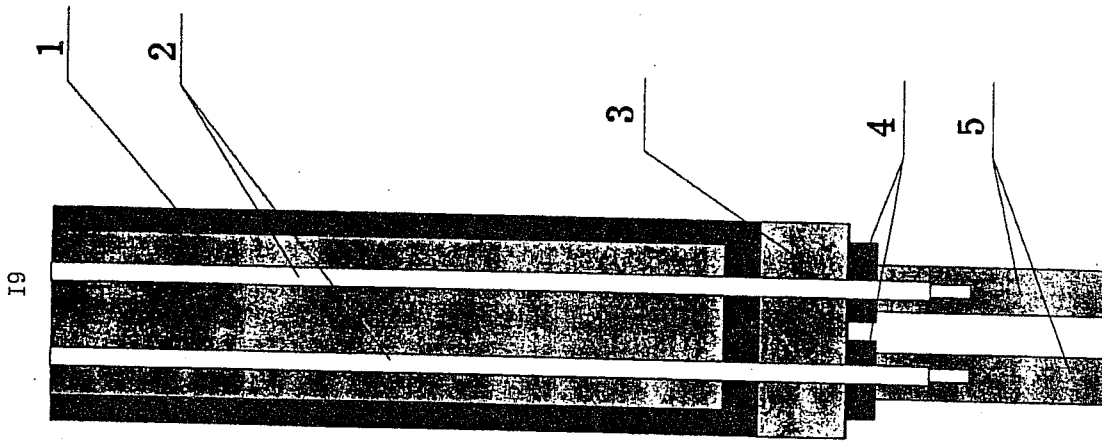
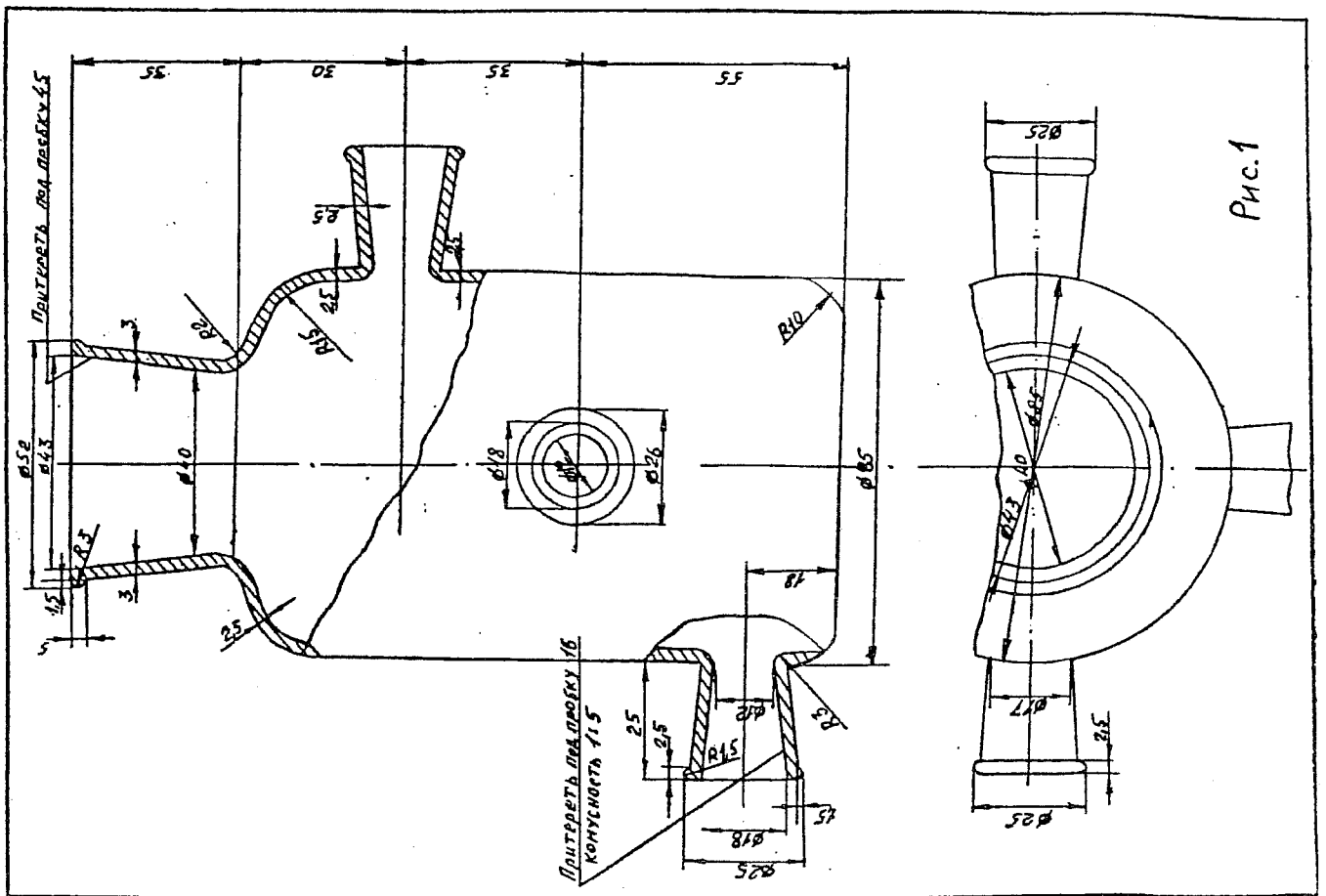


Рис.2. Стержневой измерительный преобразователь лабораторного типа: 1 - корпус, 2 - стойка, 3 - уплотнение; 4 - прокладки; 5 - электроды

эмульсии переливают в делительные воронки для отделения водной фазы. Расслаивание водонефтяной эмульсии можно производить в стеклянных банках, плотно закрытых крышкой.

Отделившуюся воду из делительных воронок (или стеклянных банок) с помощью планга, о-пущенного на дно воронки (банки) переливают в электрохимическую ячейку в объеме, достаточном для ее заполнения с небольшим переливом.

4.1.2. Подготовка исследуемых электродов

Рабочую поверхность электродов непосредственно перед испытанием зачищают шкуркой, навинчивают на измерительный преобразователь, обезжиривают этиловым спиртом. Обезжиренные электроды помещают в раствор соляной кислоты с массовой долей 15% до покрытия электродов пузырьками газа и тщательно промывают проточной водой.

4.2. Проведение испытаний

Испытание проводят в неингибируемой и ингибируемой испытуемых средах.

Измерительный преобразователь с электродами, подготовленными по п. 4.1.2. помещают в электрохимическую ячейку, заполненную испытуемой средой по п. 4.1.1. включают магнитную мешалку, подключают измерительный преобразователь к измерителю скорости коррозии Р 5035 и начинают замеры поляризационного сопротивления (R).

При проведении испытаний в неингибированной среде замеры проводят с интервалом 10-15 мин до получения установившегося значения поляризационного сопротивления, т.е. пока показания прибора в течении часа не будут отличаться друг от друга не более чем на 10-15%.

При проведении испытаний в ингибируемой среде замеры поляризационного сопротивления проводят каждые 30 мин в течение 5-6 часов до получения установившегося значения.

4.3. Обработка результатов

Защитное действие (Z) в процентах определяется по формуле

$$Z = \frac{R_1 - R_0}{R_1} \cdot 100\%$$

где R₁ - поляризационное сопротивление в среде с ингибитором, ом;

R₀ - поляризационное сопротивление в среде без ингибитора, ом.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 1.5%.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа 0.89% при доверительной вероятности P = 0.95.

МЕТОДИКА

экстракционно-фотокolorиметрического определения содержания реагента Амфикор в нефтепромысловых водах

1. Назначение метода

Метод предназначен для определения концентрации ингибитора коррозии Амфикор в дренажной воде системы нефтесбора и системы утилизации сточных вод.

2. Принцип метода

Метод основан на окислении фосфорорганических соединений входящих в состав реагента, до ортофосфатов и последующем их взаимодействии с молибдатом аммония в кислой среде с образованием фосфорно-молибденовой гетерополикикислоты, восстановлением ее аскорбиновой кислотой в присутствии треххлористой сурьмы до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет.

3. Мешающее влияние

Определению мешают высокие концентрации ионов железа. Клининие устраняют добавлением раствора аскорбиновой кислоты в исследуемую пробу после окисления.

4. Оборудование, материалы, реактивы

фотокolorиметрический колориметр КСК-2-УХЛ 4.2.

Весы общего назначения, класс точности, по ГОСТ 24104-88.

Набор гирь П-2-210 по ГОСТ 7328-82.

(2-кундомар) по ТУ 28-1894.003-90.

Электрометрическая плитка по ГОСТ 14919-83.

Колба КЧ-1-250/32 по ГОСТ 25336-82.

Воронка делительная ВД-1-250-ХС по ГОСТ 25336-89.

Колбы 1-1000-2, 2-200-2, 2-100-2, 1-50-2 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки 1-1-1-1, 1-1-1-2, 1-1-1-5, 1-1-1-10, 1-1-1-25 по ГОСТ 29227-91.

Мензурка 1000 по ГОСТ 1770-74

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Сурьма (III)- хлорид по ТУ 6-09-17-252-88.

Кислота аскорбиновая, пищевая Государственная фармакопея СССР, X. изд., стр. 6.

Известь хлорная по ГОСТ 1692-85.

Изо-бутиловый спирт по ГОСТ 6016-77.

Натрий углекислый по ГОСТ 84-76.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.

Калий иодистый по ГОСТ 4232-74.

Натрий серноватистокислый, фиксанал по ТУ 6-09-2540-87.

Крахмал по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 0.5%.

5. Подготовка к анализу

5.1. Приготовление молибденового реактива

Раствор 1 : к 300 см³ дистиллированной воды прилить при перемешивании 144 см³ концентрированной серной кислоты. Охладить раствор до комнатной температуры.

Раствор 2 : растворить 12.5 г. молибдата аммония в 200 см³ дистиллированной воды.

Раствор 3 : растворить 0.245 г. хлорида сурьмы в 100 см³ раствора 1.

Растворы 1, 2, 3 слить в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и довести уровень раствора до метки дистиллированной водой. Готовый раствор хранить в склянке из темного стекла в прохладном месте.

5.2. Приготовление раствора гипохлорита натрия

Раствор А: 20 г. гидроксида натрия растворить в 180 см³ дистиллированной воды.

Раствор Б: 120 г. углекислого натрия растворить в 180 см³ дистиллированной воды.

В мензурку вместимостью 1 дм³ помещают 300 г. хлорной извести, приливают растворы А и Б, доводят объем раствора в мензурке до 1 дм³ дистиллированной водой. Смесь хорошо перемешивают и оставляют стоять в течении 5 дней в темном месте. Затем прозрачный раствор над осадком осторожно сливают и фильтруют. Хранить в склянке из темного стекла.

5.2.1. Определение концентрации раствора гипохлорита натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 50 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации эквивалента серной кислоты С (1/2 H₂SO₄) = 0.1 моль/дм³, прибавляют 1 г. сухого иодида калия и после растворения вносят от 1 до 2 см³ раствора гипохлорита натрия. Плотнo закрыв колбу, смесь перемешивают и через 5 минут выделившийся йод раствором тиосульфата натрия молярной концентрации С (Na₂S₂O₃) = 0.1 моль/дм³. При наступлении слабо желтой окраски раствора в колбу добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Молярную концентрацию эквивалента гипохлорита натрия (С) в моль/дм³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \text{ где}$$

C₁ - молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия

C (Na₂S₂O₃), моль/дм³,

V₁ - объем раствора тиосульфата натрия, помещенный на титрование, см³,

V₂ - объем аликвотной части раствора гипохлорита натрия, см³,

Для определения реагента используют 0.8 - 1 моль/дм³ гипохлорита натрия, который хранят в темном и прохладном месте.

5.3. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 5%

5 г. аскорбиновой кислоты растворить в 95 см³ дистиллированной воды

5.4. Приготовление стандартного раствора реагента

Амфикор с массовой концентрацией 0.25 г/дм³:

0.0250 г. реагента растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³.

5.5. Построение калибровочного графика

В ряд конических колб вместимостью 250 см³ вносят 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 см³ стандартного раствора реагента Амфикор и доводят объем в колбах до 50 см³ дистиллированной водой. Приготовленные рабочие растворы содержат: 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625 мг реагента в пробе. В колбы с рабочими растворами добавляют 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и тщательно перемешивают в течении 5 мин. Добавят колбы на равную температуру и кипятят в течении 5 мин. Затем вносят в кипящий раствор 3 см³ раствора гипохлорита натрия и кипятят в течении 1.5 часа, поддерживая объем раствора в колбе 40 - 50 см³ горячей дистиллированной водой. Растворы после

окисления охлаждают, количественно переносят в делительные воронки, доводят общий объем в делительной воронке до 50 см^3 и добавляют 2 см^3 раствора аскорбиновой кислоты с массовой концентрацией 5%, перемешивают, добавляют 5 см^3 молибденового реактива и хорошо перемешивают. При этом наблюдается постепенное окрашивание растворов в голубой цвет. Через 10 мин в воронку вносят по 20 см^3 изобутилового спирта. Встряхивают содержимое воронки в течение 1 мин.

После чего отделяют нижний водный слой, а спиртовый слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , куда предварительно вносят 1 см^3 изопропилового спирта. Доводят объем в колбе до метки изобутиловым спиртом, содержимое колбы перемешивают и выдерживают 2 мин, измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda=670 \text{ нм}$ в кюветках с толщиной поглощающего слоя 20 мм, используя в качестве сравнения изобутиловый спирт.

Из полученного значения оптической плотности вычитают оптическую плотность холостой пробы. Холостую пробу готовят следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят 50 см^3 дистиллированной воды, добавляют 0.5 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Ставят на разогретую плитку и кипятят в течение 5 мин. Затем вводят в кипящий раствор 3 см^3 раствора гипохлорита натрия и кипятят в течение 1.5 часов. Далее определение проводят как описано выше. По результатам определений строят калибровочный график, откладываемая по оси абсцисс массу реактента Амфикор в мг, на оси ординат - оптическую плотность стандартных растворов за вычетом оптической плотности холостой пробы.

6. Проведение анализа

6.1. Для удаления нефти пробу помещают в делительную воронку и отделяют нижний слой - водный. Объем пробы воды для анализа выби-

рают в зависимости от предполагаемой концентрации реагента.

В качестве холостой пробы используется проба воды того же месторождения, что и исследуемая вода, но не содержащая реагента. В случае нефтяных эмульсий, эмульсию отбирают в делительную воронку, оставляют на сутки, если разделения не произошло, нагревают на водяной бане до 50°C , затем отделяют нижний слой (водный). Окисление холостой пробы воды проводят также, как и исследуемой.

6.2. Ход определения

Необходимый для анализа объем пробы воды вносят в термостойкие конические колбы вместимостью 250 см^3 , которые тщательно промыты хромовой смесью в день определения. Использовать посуду для других определений не рекомендуется. Объем в колбах доводят до 50 см^3 дистиллированной водой, добавляют 0.5 см^3 концентрированной соляной кислоты и помешивают в течении 3 мин. Ставят колбы на разогретую плитку и кипятят в течении 5 мин. Затем вводят в кипящий раствор 3 см^3 раствора гипохлорита натрия и кипятят в течение 1.5 часов, поддерживая объем раствора в колбе $40 - 50 \text{ см}^3$ горячей дистиллированной водой. Раствор после охлаждения количественно переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3 , доводят объем в воронке до 50 см^3 . Затем добавляют 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 5% (а при высоком содержании ионов железа в пробе добавляют 20 см^3 раствора аскорбиновой кислоты), перемешивают, добавляют 5 см^3 молибденового реактива и хорошо перемешивают. Через 20 мин в воронку вносят 20 см^3 изобутилового спирта. Встряхивают содержимое воронки в течении 1 мин. После четкого разделения фаз отделяют нижний водный слой, а спиртовый слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , куда предварительно вносят 1 см^3 изопропилового спирта. Доводят объем раствора в колбе до метки изобу-

тиловым спиртом. Содержимое колбы перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора как описано при построении калибровочного графика (п. 5.5.).

При проведении анализа пробы на остаточное содержание реагента необходимо вычитать значения оптической плотности исследуемой воды (D_x): $D = D_x - D$.

По значению оптической плотности определяют по графику массу реагента (m) в мг.

7. Обработка результатов

Массовую концентрацию реагента Амфикор (C_x) в мг/дм³ рассчитывают по следующей формуле

$$C_x = \frac{m \cdot 1000}{V},$$

где m - масса реагента, найденная по калибровочному

графику, мг.

V - объем аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать 4.5 мг/дм³. Пределы допустимого расхождения служебной составляющей погрешности измерений 1.0 мг/дм³ при доверительной вероятности $P = 0.95$

МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕЧУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ АМФИКОР

В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Экспериментально установлено (путем отбора проб воздуха при различных температурах 20, 30, 40°C) и анализом, что летучим компонентом ингибитора коррозии Амфикор, содержащимся в воздухе рабочей зоны, является органический растворитель-метиловый спирт. Активная основа ингибитора обладает малой летучестью и наличие его паров в воздухе не обнаружено.

Метиловый спирт - бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом, $T_{кип} = 64.7^\circ\text{C}$, плотность $d_{420} = 0.7924$, показатель преломления $n_D^{20} = 1.3286$. Хорошо растворим в воде и органических растворителях.

1. Характеристика метода

Определение основано на использовании метода газодсорбционной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Отбор проб проводится с концентрированием в воду.

Предел измерения в анализируемом объеме пробы (2мм³) - 0.01мкг.

Предел измерения в воздухе (при отборе 10л воздуха) - 2.5мг/дм³.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает 25%.

Диапазон измеряемых концентраций: 2.5 - 25.0 мг/м³.

Предельно допустимая концентрация метилового спирта в воздухе рабочей зоны - 5 мг/м³.

(определение не мешают ароматические углеводороды, спирты C₂-C₄).

2. Реактивы, растворы и материалы

Метиловый спирт для хроматографии по ТУ 6-09-1999-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Основной раствор метилового спирта. В мерную колбу, вместимостью 10 см³, содержащую 10 см³ дистиллированной воды добавляют микрошприцем 0.65 мм³ (мкл), т.е. 0.5 мг метилового спирта и получают раствор с концентрацией 50 мг/мл. Другие растворы с концентрацией метилового спирта от 40 до 10 мкг/мл получают соответствующим разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Сорбент: полисорб-1 (фр. 0.1-0.3 мм) по ТУ 6-09-10-1834-88 или поропак Q (80-100 меш).

Гелий газообразный очищенный марки В по ТУ 51-940-80; водород по ГОСТ 3022-80; сжатый воздух по ГОСТ 17433-80 и ГОСТ 24484-80.

3. Приборы и посуда

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая длиной 1-1.2 м и внутренним диаметром 2-3 мм.

Электроаспиратор ЭА-1А по ТУ 25-11-1590-81 или другой.

Насос водоструйный лабораторный стеклянный по ГОСТ 25336-82.

Поглотительный прибор с пористой пластинкой N 1.

Микрошприц, типа МШ-10.

Линейка с ценой деления 1 мм, по ГОСТ 17435-72.

Лула измерительная по ГОСТ 25706-83 с ценой деления 0.1 мм и увеличением 10^x.

Колба мерная, ГОСТ 1770-74, вместимостью 10 см³.

Пипетки стеклянные по ИСОТ 24227-41, вместимостью 1, 2 и 5 см³.

4. Подготовка к анализу

4.1. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 0.5 дм³/мин аспирирует через поглотитель-

ный прибор с 5 см³ воды, помещенный в баню со льдом (+4°C). Объем воздуха, необходимый для определения 1/2 ПДК метилового спирта составляет 10 дм³.

Отобранные пробы можно хранить в течении 3-х суток.

4.2. Приготовление хроматографической колонки

Заполнение колонки полисорбом-1 или поропаком Q производят небольшими порциями при легком постукивании под вакуумом, добиваясь равномерного уплотнения. После заполнения концы колонки закрывают стеклянной ватой и устанавливают в термостат хроматографа, не подключая к детектору. Кондиционирование проводят при T=200°C в течении 4-6 часов при скорости газа носителя 10-15 см³/мин.

5. Проведение анализа

2 мм³ (мкл) раствора из поглотительного прибора вводят в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель. Для количественного определения используют метод абсолютной калибровки. Для этого в хроматограф вводят 2 мм³ (мкл) стандартных растворов метилового спирта с концентрацией 50, 40, 20 и 10 мкг/см³. На основании полученных данных строят градуировочный график зависимости площадей пиков от концентрации вещества из 3-4 параллельных определений. Условия калибровки и анализа должны быть одинаковыми.

Температура испарителя 130-140°C

Температура термостата 100-120°C

Температура детектора 130-140°C

Расход газа носителя-гелия 25-30 см³/мин

Расход водорода 30 см³/мин

Расход воздуха 2 мм³ (мкл)

Объем вводимой пробы 2 мм³ (мкл)

Скорость диаграммной ленты 300-360 мм/час

Продолжительность анализа 3-5 мин

Массовую концентрацию метилового спирта в воздухе (С) мг/м³ вычисляют по формуле

$$C = \frac{A \cdot U_1}{U \cdot U_2},$$

где А -масса вещества, найденная в анализируемом объеме пробы, мкг;

U₁ -общий объем пробы, см³;

U -объем пробы, взятой для анализа, см³;

U₂ -объем воздуха в дм³, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле

$$U_2 = \frac{U_t \cdot (273 + 20) \cdot P}{(273 + t^{\circ}) \cdot 101,33},$$

где U_t -объем воздуха, отобранный для анализа, дм³;

P -барометрическое давление, кПа (101,33 кПа=760мм рт.ст.);

t^o -температура воздуха в месте отбора проб, °С.