

EUROCORR 2010, Russia, Moscow

Применение летучих ингибиторов коррозии при проведении гидроиспытаний.

Алла Фурман, Андре Хансен, Маргарита Каршан, Элизабет Остин.
(Alla Furman, Andrea Hansen, Rita Kharshan, Elisabeth Austin)

Cortec Corporation
4119 White Bear Park
White Bear Lake, MN 55110.

Аннотация.

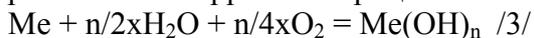
Гидроиспытания или гидростатические испытания металлического оборудования такого как резервуары, трубы, клапаны и т.д. являются очень важным методом для точного контроля составных частей оборудования после производства и в процессе использования. При использовании воды в процессе тестирования происходит развитие коррозии в течение и после испытаний. Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) при добавлении в воду в небольших количествах способны предотвратить развитие коррозии в течение испытаний и дальнейшего хранения в условиях влажности.

Механизм предотвращения коррозии металлов ЛИК, основанных на аминокарбоксилатах, заключается их действии в трех фазах: газовой, жидкой и границе раздела – ватерлинии. Это позволяет ЛИК предотвращать развитие коррозии в труднодоступных местах, в которых другие ингибиторы коррозии не проникают. Добавки ЛИК экологически безопасны и не оказывают негативного влияния на воду. Лабораторные испытания также как и примеры использования различных деталей промышленного оборудования будут рассмотрены в данной статье для иллюстрирования эффективности ЛИК материалов при их применении в пресной и соленой воде.

Введение.

Гидростатические испытания являются общеизвестным и принятым способом демонстрации пригодности составляющих оборудования, работающего под давлением /1,2/. Эти испытания могут применяться по отношению как к новому оборудованию, так и к отремонтированному. Гидростатические испытания включают в себя повышение уровня давления над существующим рабочим уровнем для того, чтобы зафиксировать проявляются ли какие-либо дефекты при этом. Если дефекты обнаружены и устранены или если никаких утечек не произошло, т.к. дефектов не было, то таким образом демонстрируются безопасный предел давления над рабочим давлением.

Однако когда металл находится в контакте с кислородом и водой, начинает развиваться коррозия и процесс можно описать с помощью следующего уравнения:



Так как большинство систем, которые подвергаются гидроиспытаниям, произведены из углеродистой стали и чугуна, в данной статье защите от коррозии этих металлов уделяется основное внимание.

Гидроиспытания могут быть осуществлены с использованием воды различного состава, включая морскую и солоноватую воду, которые более агрессивны для металлов, чем пресная.

Защита металлического оборудования от коррозии в течение гидроиспытаний и дальнейшего хранения может быть осуществлена за счет использования ингибиторов коррозии и/или поглотителей кислорода.

В некоторых случаях оборудование, подвергнувшееся гидроиспытаниям, необходимо законсервировать для использования в будущем или отправить морским транспортом на длинные расстояния. Хранение оборудования может осуществляться двумя путями: вода может оставаться внутри или вода может быть слита.

Для защиты системы от коррозии могут быть использованы разные классы ингибиторов коррозии, включая неорганические, такие как нитриты, фосфаты и другие.

ЛИК – летучие ингибиторы коррозии, рассматриваемые в данной статье, представляют собой смеси на основе органических соединений. Механизм защитного действия ЛИК заключается в образовании от одного до нескольких мономолекулярных слоев ингибитора на металле, которые являются барьером для агрессивных ионов /4/. В большинстве случаев ЛИК взаимодействуют с поверхностью металла за счет физических сил.

Композиции могут включать компоненты с другими функциями для увеличения возможностей защиты металлов. Главное отличие ЛИК материалов заключается в наличии в их составе компонентов с относительно высоким давлением паров, что позволяет предотвратить коррозию без непосредственного нанесения ЛИК на поверхность металла /3-5/.

Доля этих компонентов во всей композиции может варьироваться в зависимости от ее применения. ЛИК адсорбируются на поверхности металла и тормозят его растворение и реакции восстановления, другими словами: анодный и катодный процессы. Типичными примерами этого класса соединений являются органические амины и их соли с карбоновыми кислотами (аминокарбоксилаты). Преимущество ЛИК заключается в том, что их летучие молекулы могут достичь труднодоступных мест. Когда ЛИК достигают поверхности металла, они взаимодействуют с ним посредством активных групп.

Эффективность ЛИК часто зависит от их энергии адсорбции на металле. Было обнаружено, что ЛИК аминного типа способны образовывать защитный слой на срок до 3-х месяцев, и как правило, низкомолекулярные амины более склонны к десорбции, чем высокомолекулярные амины.

Данная статья представляет результаты исследования эффективности ЛИК в случае их применения в гидроиспытаниях для предотвращения коррозии металлов в течение и после гидроиспытаний.

Методика эксперимента

Были исследованы несколько способов применения ингибиторов коррозии в процессе гидроиспытаний и дальнейшего хранения металлоизделий.

Первый заключается в добавлении водорастворимого ингибитора коррозии в воду для гидроиспытаний в концентрации достаточной для обеспечения защиты в течение гидроиспытаний и после того, как вода слита. В этом случае пленки, образуемой ингибитором, должно быть достаточно для защиты металла от коррозии в период хранения. Данный способ экономически выгоден в случае, когда объем воды для гидроиспытаний относительно мал, или вода может быть повторно использована для гидроиспытаний несколько раз, т.к. концентрация ингибитора должна быть относительно большой.

Второй способ – использование относительно низкой концентрации ингибитора коррозии, которой будет достаточно не только для предотвращения коррозии в течение времени пока вода будет находиться внутри системы, но и когда вода будет удалена, в этом случае образуется туман из ЛИК, которые эффективны при низких концентрациях (0,5 кг на 1 м³), а его пары способны диффундировать.

Наибольший интерес представляет ситуация, когда необходимо гидротестировать большие системы (10(7) литров) и использовать при этом воду с большой концентрацией хлоридов и других имеющихся солей. Такая вода очень агрессивна для металлов и является причиной быстрого развития коррозии, включая локальную коррозию, такую как питтинговую, щелевую и т.д. После слива воды на поверхности металла могут остаться небольшие количества солей. В этом случае сочетание увеличения концентрации хлоридов, связанного с частичным испарением воды, более высокая концентрация кислорода, чем в воде делает задачу обеспечения хорошего уровня защиты достаточно сложной.

Исследования проводились для того чтобы показать эффективность нескольких ЛИК материалов в предотвращении коррозии для различных металлов, таких как углеродистая сталь, оцинкованная сталь, цинк, алюминий, медь и латунь в различных условиях.

Чугун очень легко подвергается коррозии, но в тоже время он широко используется в промышленности. В связи с этим большое внимание было уделено исследованию защиты от коррозии систем, изготовленных из чугуна.

Лабораторные испытания включают коррозионные испытания полностью и частично погруженных образцов и электрохимические исследования, имитирующие условия в течение гидроиспытаний и хранения.

Также испытания были проведены для проверки эффективности создания пленкообразующим ингибитором в течение гидроиспытаний пленки, которая обладала бы эффектом «последствия», когда после гидроиспытаний вода сливается.

Объекты исследования.

Выбор ингибиторов коррозии для данных исследований основан на их функциях в перечисленных выше областях применения.

VpCI A, VpCI B и VpCI C - водорастворимые вещества. VpCI A - жидкость, VpCI B и VpCI C - порошки. Предполагаемое использование этих трех продуктов - гидроиспытания с пресной водой.

VpCI A представляет собой комбинацию пленкообразующих и летучих ингибиторов коррозии. Основными компонентами являются соли аминов и органических кислот различной химической структуры и триазол. Основная функция этого продукта в образовании защитной пленки против агрессивной среды с некоторой активностью летучих ингибиторов коррозии.

VpCI B – летучий ингибитор коррозии на основе солей аммония и ароматических кислот в виде порошка. Он полностью биоразлагаем в течение 28 дней /6/.

VpCI C – синергетическая композиция органических и неорганических солей карбоновых кислот, триазола и щелочных составляющих. VpCI C действует как пленкообразователь/пассиватор и способен защитить от коррозии даже черные металлы в условиях высокой концентрации хлоридов и сульфатов.

VpCI D – комбинация биоразлагаемых поверхностных модификаторов, хелатирующих агентов и поглотителей кислорода. VpCI D – водорастворимый ингибитор коррозии для соленой воды.

VpCI E – ингибитор коррозии, основанный на растительном масле. Благодаря высокой поверхностной активности при добавлении VpCI E в воду для гидроиспытаний,

способен достигать поверхности металла и защитить его от коррозии. Продукт содержит ~ 91% биоразлагаемого материала и применяется в качестве плавающего покрытия.

Металлические образцы для экспериментов были изготовлены из углеродистой стали (SAE 1010), чугуна (SAE G-3500, Class 35), медь (CA-110), алюминий (A-3106 H 24), оцинкованная сталь (ASTM B-637, Grade SC-2). Перед испытаниями образцы протирали метанолом и высушивали на воздухе.

В большинстве испытаний использовали местную водопроводную воду с уровнем минерализации равным $350 \text{ ppm} \pm 20\%$ и проводимостью $\sim 520 \text{ }\mu\text{См}$. Искусственная морская вода приготовлена с использованием искусственной морской соли «Instant Ocean», трубы для исследований, предоставленные заказчиком, погружали в этот раствор; во всех других случаях для приготовления воды определенного состава применялась деионизированная вода и соли химической чистоты, используемые в лаборатории.

Общеизвестной практикой является использование биоцидов в течение гидроиспытаний. Для того чтобы показать совместимость ЛИК ингибиторов с окисляющими и неокисляющими биоцидами, они были исследованы совместно с такими биоцидами как Towerbrom, полученным в Stellar Manufacturing Co. и MEST-5 (2-цианометил-тиобензотриазол), полученным в Buckman Laboratory.

Методика коррозионных испытаний полностью и частично погруженных образцов.

Испытания с полностью погруженными образцами проведены в соответствии с рекомендациями ASTM G-31 /4/. Зачищенные и обезжиренные метанолом металлические образцы погружены полностью или частично в водный раствор/электролит с или без дополнительной обработки (контрольный образец).

Эффективность защиты от коррозии оценивалась с помощью двух наиболее важных критериев: время до появления коррозии (визуальная оценка) и потеря массы по сравнению с контрольным образцом.

В случаях, когда эффективность определялась с помощью потери массы, использовались рекомендации ASTM G-1 /5/ и скорость коррозии рассчитывалась в соответствии с ASTM G-31.

Скорость коррозии: $(K \times W) / (A \times T \times D)$, где $K = 3.45 \times 10^6$, T – время выдержки в часах, A – площадь в см^2 , W – потеря массы в г, D – плотность в г/см^3 .

Защитная способность (%) была рассчитана с использованием формулы:

Защитная способность (%) = $(\text{скорость коррозии контрольного образца} - \text{скорость коррозии в присутствии ингибитора}) \times 100\% / \text{скорость коррозии контрольного образца}$.

Электрохимические испытания.

Электрохимические исследования проводили в соответствии с рекомендациями ASTM G-5 /3/ с использованием потенциостата-гальваностата «Versastat» с трехэлектродной системой, коррозионной программой 352/252 SoftCorr™ используемой для электрохимических исследований. Рабочий электрод (изготовленный из цинка, углеродистой стали и т.д.) был отполирован шлифовальной бумагой 600-й зернистости, промыт метанолом и высушен на воздухе в течение получаса при комнатной температуре. Поляризационные кривые снимали при комнатной температуре после того как рабочий электрод был погружен в электролит и выдержат 30 мин.

Методика исследования эффекта «последствия».

Задачей данных исследований являлось выяснить, как долго способна защищать от коррозии пленка, образованная ингибитором на поверхности металла в течение гидроиспытаний. Для ингибиторов на водной основе эффект «последствия» был исследован по методике, описанной ниже.

После того как эксперименты с погружением были завершены, ~98% исследуемого раствора сливалось и сосуды с металлическими пластинами внутри вновь закрывались. Состояние образцов внутри сосудов регулярно оценивалось визуально.

Предполагая, что «последствие» VpCI D на масляной основе очень велико, испытания для этого продукта были более суровыми. Образцы выдерживались в воде для гидроиспытаний, содержащей VpCI D на масляной основе, при комнатной температуре в течение ночи, затем извлечены из сосудов и помещены в камеру влажности для испытаний в соответствии с ASTM D-1748 (стандартный метод исследования защиты от коррозии средств консервации металлов) /6/ при влажности более 95% и температуре 50 °С. Фиксировалось время до появления коррозии.

Исследование токсичности в водной среде.

ЛИК добавки были протестированы на токсичность в водной среде с несколькими биологическими видами. Эти тесты включали 48-ми часовые статично-возобновляемые характерные тесты с *Daphnia pulex* и *Pimephales promelas*, которые осуществлялись в умеренно-жесткой пресной воде в соответствии с EPA/600/4-90/027F и 48-ми часовые статично-возобновляемые характерные тесты с *acute M. beryllina* and *M. Bahia*, которые осуществлялись в искусственной морской воде в соответствии с EPA-821-R-02-012. Для каждой популяции были найдены: концентрация, при которой не наблюдается никакого эффекта на популяцию (NOEC), концентрация, при которой начинается наблюдаться влияние на популяцию (LOEC) и / или LC50 - концентрация, при которой погибают 50% популяции.

Результаты лабораторных исследований.

Результаты лабораторных испытаний представлены ниже в таблицах.

Данные таблицы 1 показывают, что VpCI A эффективен по отношению к углеродистой стали, меди и оцинкованной стали.

Табл.1. VpCI A: результаты коррозионных испытаний полностью и наполовину погруженных образцов.

Концентрация ингибитора, вес %	Металл	Время до появления коррозии	
		Полное погружение	Погружение наполовину
0,3	Углеродистая сталь	> 7 дней	> 7 дней
0 (контрольный)	Углеродистая сталь	< 1 дня	< 1 дня
0,2	Медь		> 72 часов
0 (контрольный)	Медь		Легкая коррозия после 72 часов
0,2	Оцинкованная сталь		> 72 часов
0 (контрольный)	Оцинкованная сталь		Легкая коррозия после 72 часов

Как предполагают, окисляющие биоциды увеличивают скорость коррозии металлов; в тоже время даже не окисляющие биоциды могут быть не совместимыми с ингибиторами коррозии. В табл. 2 показано влияние биоцидов на коррозию углеродистой стали в присутствии VpCI A.

Табл.2. Поведение VpCI A в присутствии биоцидов.

Концентрация VpCI A, вес%.	Биоциды, ppm.	Наличие коррозии после 14 дней	
		Полное погружение	Погружение наполовину
0,3	MEST 5, 100ppm	Нет видимой коррозии	Нет видимой коррозии
	MEST 5, 100ppm	Коррозия	Коррозия
0,3	TowerBrom, 25ppm	Нет видимой коррозии	Коррозия в газовой фазе
0,4	TowerBrom, 25ppm	Нет видимой коррозии	Нет видимой коррозии
0 (Контрольный)	TowerBrom, 25ppm	Коррозия	Коррозия

Как можно заметить, должным образом выбранные не окисляющие биоциды могут не оказывать никакого влияния на защитную способность VpCI A, в тоже время окисляющие биоциды стимулируют коррозию, особенно в газовой фазе, и концентрация ингибитора должна быть выше для того, чтобы компенсировать влияние биоцидов в этом случае.

Как было упомянуто ранее VpCI B в основном используется для защиты от коррозии в газовой фазе и известен своей способностью распространять защитные пары на некоторое расстояние от источника в труднодоступные места металлических систем, которые должны быть защищены от коррозии. Кроме того, было обнаружено, что VpCI B очень эффективен при защите от коррозии оцинкованной стали. В соответствии с результатами испытаний полностью погруженных образцов в очень агрессивной воде с pH 11,6, VpCI B был добавлен в концентрации 0,5%.

Коррозионные испытания с полностью и частично погруженными образцами углеродистой стали и чугуна в воде, содержащей VpCI C, были осуществлены для того, чтобы изучить его эффективность в качестве добавки при гидроиспытаниях. В табл. 3 представлены результаты более чем 120-ти часовых испытаний.

Табл.3. VpCI C: результаты коррозионных испытаний с полностью и частично погруженными образцами.

Концентрация ингибитора, вес%	Металл	Частичное погружение, наличие коррозии после 120 часов	Полное погружение, скорость коррозии/ наличие коррозии после 120 часов	
			Скорость коррозии, мм/год	Защитная способность, %
VpCI C 0,15	Углеродистая сталь	Видимых признаков коррозии нет	0,003	93,22
VpCI C 0,2	Углеродистая	Видимых	-	-

	сталь	признаков коррозии нет		
Контрольный (нет VpCI C)	Углеродистая сталь	Коррозия	0,044	
VpCI C 1,0	Чугун	Видимых признаков коррозии нет	-	
Контрольный (нет VpCI C)	Чугун	Коррозия	-	

Во многих случаях нет возможности проводить гидроиспытания с пресной водой и продукты, содержащие ЛИК, могут также использоваться для воды с различным уровнем солености, включая и морскую воду.

Следующий пример показывает эффективность VpCI D, добавленного в концентрации 0,8 вес% для того, чтобы увидеть влияние состава воды на коррозию предварительно заржавленной стали. Тафелевские поляризационные кривые снимали на предварительно заржавленной стали в качестве рабочего электрода. Сравнение в скорости коррозии с и без добавок ингибитора показывает, что добавление VpCI D уменьшает скорость коррозии углеродистой стали в морской воде на 50% по сравнению с контрольным образцом.

Табл.4. Электрохимические исследования эффективности VpCI D для предварительно заржавленной трубы из углеродистой стали в искусственной морской воде.

Материал	Скорость коррозии (мм/год), определенная из тафелевских кривых	Изменение веса в коррозионных испытаниях с полностью погруженными образцами (г).
0,8% VpCI D	0,016	+ 0,04
Контрольный (морская вода)	0,03	- 0,81

VpCI E – единственный продукт не на водной основе, проверяемый на эффективность защиты от коррозии в течение гидроиспытаний и хранения в условиях влажности. Он особенно эффективен с экономической и защитной точки зрения при использовании больших объемов соленой воды. Эффективность данного продукта в искусственной морской воде представлена в табл.5.

Табл.5. Эффективность VpCI D в искусственной морской воде.

Концентрация ингибитора	Время появления коррозии до	% поверхности металла, подвергшейся коррозии после 10 дней	Комментарии
VpCI D 0,15% вес	> 25 дней	0	VpCI D добавляли в сосуд, затем туда помещали образцы,

			а потом добавляли морскую воду.
Контрольный (искусственная морская вода)	< 2 часов	100%	

В случае если необходимо протестировать какие-либо резервуары, то рекомендуется сначала добавлять VpCI D. Когда вода добавлена, VpCI D всплывает и покрывает металлическую поверхность.

«Последствие» ингибитора необходимо для обеспечения защиты от коррозии после проведения гидроиспытаний, когда вода слита. Лабораторные испытания включают эксперименты, предназначенные для исследования как долго пленка, образованная за счет адсорбции ЛИК, будет эффективна при защите от коррозии. Результаты данных экспериментов представлены в таблице 6.

Табл.6. «Последствие» ЛИК ингибиторов.

Подготовка воды	Металл	Тип воды для гидроиспытаний	Условия после того, как вода для гидроиспытаний была слита.	Время до появления коррозии.
10 вес.% VpCI A	Чугун	Водопроводная вода	Выдержка во влажном сосуде (влажность >95%)	> 16 месяцев
5 вес.% VpCI C	Чугун	Водопроводная вода	Выдержка во влажном сосуде (влажность >95%)	> 16 месяцев
Контрольный (без ингибитора)	Чугун	Водопроводная вода	Выдержка во влажном сосуде (влажность >95%)	< 2 часов
2 вес.% VpCI A	Углеродистая сталь	Артезианская вода (TDS=5000ppm, [Cl-]=1000ppm).	Камера влажности, влажность 80%, температура 40°C	> 2,5 часов
1 вес.% VpCI C	Углеродистая сталь	Артезианская вода (TDS=5000ppm, [Cl-]=1000ppm).	Камера влажности, влажность 80%, температура 40°C	> 2,5 часов
10 вес.% VpCI E	Чугун	Водопроводная вода	Камера влажности, влажность 80%, температура 40°C	> 1,5 часов

5 вес.% VpCI E	Чугун	Водопроводная вода	Выдержка во влажном сосуде (влажность >95%, RH 80%, T=40°C)	> 1,5 часов
5 вес.% VpCI E	Углеродистая сталь	Искусственная морская вода	Выдержка во влажном сосуде (влажность >95%). Вода была 10 раз слита и вновь наливалась в сосуд с/без добавления новой порции ингибитора.	> 7 дней
5 вес.% VpCI E	Углеродистая сталь	Водопроводная вода	Выдержка во влажном сосуде (влажность >95%)	1630+ часов
5 вес.% VpCI E	Углеродистая сталь	Водопроводная вода	Камера влажности, ASTM D 1748	800+ часов
5 вес.% VpCI E	Углеродистая сталь	Водопроводная вода	Камера соляного тумана, ААТМ В 117	450 часов

На основании результатов испытаний ЛИК материалов по рекомендациям указанным выше была составлена таблица 7, в которой отражены приблизительные дозировки каждого ЛИК материала при его применении в течение гидроиспытаний и, когда это возможно, для последующей защиты в течение 24-х месяцев.

Табл.7. Рекомендованный диапазон концентраций для добавок ЛИК.

Пресная вода						
Форма	Продукт	Металл	В течение испытаний	1-3 месяца	6-12 месяцев	12-24 месяца
Водорастворимая жидкость	VpCI A	Черные и цветные	0,3-0,5вес%	0,5-1вес%	0,5-1вес%	0,6-1вес%
Водорастворимый порошок	VpCI B	Сталь, алюминий, цинк.	0,5-1вес%	1-1,5 вес%	3-5вес%	5вес%

Чугун в пресной воде						
Форма	Продукт	Металл	В течение испытаний	1-3 месяца	6-12 месяцев	12-24 месяца
Водорастворимый порошок	VpCI C	Чугун	0,75-2вес%	5вес%	5-7вес%	7вес%
Масляное плавающее покрытие	VpCI E	Чугун	Концентрация зависит от защищаемой площади: 30.7 м ² /л.			

Морская вода						
Форма	Продукт	Металлы	В течение испытаний	1-3 месяца	6-12 месяцев	12-24 месяца
Водорастворимая жидкость	VpCI D	Черные и цветные	0,75-1вес%	0,75-1вес%	-	-
Масляное плавающее покрытие	VpCI E	Черные и цветные	Концентрация зависит от защищаемой площади: 30.7 м ² /л.			

Слив воды, использованной при гидроиспытаниях, является очень важной частью процедуры и должен осуществляться таким образом, чтобы не нанести вред окружающей среде. Основываясь на одном из важных вопросов, ответим насколько токсично использование данных ингибиторов в процессе гидроиспытаний.

Было исследовано токсическое воздействие добавок ЛИК на некоторые биологические виды /8-15/. Результаты испытаний приведены в табл.8.

Табл.8. Исследование токсичности ЛИК.

VpCI A	VpCI B	VpCI C	VpCI D	VpCI E
48hr M. bahia (морская вода) NOEC*=600ppm LEOC*=1000ppm	48hr M. bahia (морская вода) NOEC=300ppm LOEC=600ppm		48hr M. bahia (морская вода) NOEC=500ppm LOEC=1000ppm LC50=1140ppm	48hr M. bahia (морская вода) NOEC=3000ppm LOEC=5000ppm LC50=3410ppm
48hr M. beryllina (морская вода) NOEC=1000ppm LOEC=2500ppm	48hr M. beryllina (sea water) NOEC=150ppm LOEC=300ppm	48hr D.pulex NOEC=10,000ppm LOEC=>10,000ppm	48hr M. Beryllina (sea water) NOEC=6000ppm LOEC=12000ppm LC50=8316	48hr M. beryllina (морская вода) NOEC=2160ppm LOEC=3600ppm LC50=>10000ppm
48hr P. Promelas fathead minnow LC*50=1659ppm IC*25=141.2ppm	72hr Skeletonema costatum EC50=240ppm EC90=680ppm	48hr P. promelas NOEC=10,000ppm LOEC=>10,000ppm		48hr D.Magna NOEC=4000ppm LOEC=8000ppm LC50=5464ppm
	10 day Corophium volutator LC50= 1410mg/kg LC90=2800mg/kg NOEC 1014mg/kg			48hr Rainbow Trout NOEC=1000ppm LOEC=1500ppm LC50= 1498ppm
C. dubia (Water Flea) LC50=1051ppm IC25=86.7ppm	48hr Acartia tonsa LC50 =100ppm LC90= 220ppm NOEC=32ppm			72hr Selenastrum capricornutum NOEC=100ppm LOEC=250ppm IC25=129.3ppm IC50=180.3ppm

NOEC – концентрация, при которой не наблюдается никакого эффекта на популяцию;

LOEC – концентрация, при которой начинается наблюдаться влияние на популяцию

LC50, LC90, LC25 – концентрация, при которой погибают 50, 90 и 25 % популяции;

EC50, EC90 – концентрация, которая влияет на 50 или 90% популяции.

В общем критерии допустимости основаны на местных нормах, но общее правило состоит в том, чтобы не использовать химические соединения со значением NOEC ниже 10ppm.

Сброс должен быть осуществлен таким образом, чтобы концентрация веществ была не выше предусмотренной. Добавки (в рекомендованной концентрации) являются безопасными для большинства биологических видов, что позволяет осуществлять утилизацию в соответствии с местным урегулированием, когда концентрация минимальна, или с разбавлением, если это необходимо.

ИСПЫТАНИЯ В РАБОЧИХ УСЛОВИЯХ

Проблема 1.

Коррозия развивается на внутренней стороне труб и резервуаров. Особо очевидно появление коррозии в течение и после гидроиспытаний. Эти трубы и резервуары были расположены на морских платформах, нефтеперерабатывающих заводах, прибрежных нефтяных и газодобывающих станциях.

Предыстория.

В 1995, норвежская Организация по контролю за загрязнениями (SFT) приняла рекомендованную OSPAR номенклатуру обозначений химических реагентов для применения на морских платформах (HOCNF). Основная ее функция документирование и контроль за влиянием на окружающую среду химических реагентов для применения на морских платформах. Документация HOCNF контролирует такие параметры химических реагентов как токсичность, биоразлагаемость и биоаккумуляция. SFT занимается вопросами разрешения на сбросы. Данные разрешения дают возможность нефтяным компаниям заменять химические соединения без дополнительных разрешений, гарантирующих, что экологические риски не будут преувеличены. Эти разрешения требуют постепенно и систематически замещать химические реагенты, которые имеют сомнительное влияние на окружающую среду на менее опасные продукты. Все нефтяные компании придерживаются таких жестких требований к сбросам. Использование традиционных продуктов на основе нефтяных масел и других опасных химических соединений находится под тщательным контролем. Продукты на масляной основе не только представляют собой опасные для окружающей среды вещества, но они также не показывают хороших результатов при их использовании в гидроиспытаниях. В дополнении, многие из этих продуктов сложны в применении и требуют дополнительных процедур по очистке.

Решение.

В морской и прибрежной зонах ЛИК используются многие годы. Порошок VpCI В является эффективной добавкой при проведении гидроиспытаний. VpCI В имеет очень низкий уровень токсичности (меньше, чем таковой у поваренной соли), который обеспечивает хорошую защиту от коррозии практически без воздействия на окружающую среду. VpCI В использовался для защиты от коррозии в течение гидроиспытаний и дальнейшей консервации внутренней поверхности труб и резервуаров.

Применение.

Применяется для больших трубопроводных систем на морских платформах и для маленьких систем на НПЗ, прибрежных нефте- и газоприемных станциях. VpCI В просто растворяют в воде для гидроспытаний в рекомендованной концентрации. После гидроиспытаний смесь воды и порошка VpCI В сливается в хранилище и используется снова или сливается в море. Значение используемой концентрации зависит от необходимого времени защиты. Обычно рекомендуемая концентрация равна 1-3,5вес%.

Выводы.

По многим причинам клиенты предпочитают использовать VpCI B, среди них: легкость хранения, применения, экологическая безопасность и отсутствие необходимости в дорогой и неприятной очистке системы перед запуском. Все в больше и большей степени порошок VpCI B замещает традиционные маслорастворимые эмульгаторы.

Проблема 2.

Британские военноморские силы добавили две больших емкости, называемые пузырьчатыми танками, по обе стороны корпуса корабля. Они были добавлены второпях и некорректно покрыты; спустя один год коррозия была видна на поверхности.

Применение

Биоразлагаемый порошок VpCI B был распылен внутри пустого пространства. Образцы-свидетели были размещены в пространстве для дальнейшего контроля и пространство было загерметизировано.

Выводы.

Британский флот просил найти способ остановить коррозию. Программа по продолжительному контролю с использованием металлических образцов-свидетелей была начата. Было установлено, что дополнительное применение биоразлагаемого порошка VpCI B не требуется в течение 2-х лет.

Проблема 3.

Компании Formosa необходимо защитить восемь больших реакционных камер RDS на период до введения в эксплуатацию. Камеры хранились вблизи океана в период короткого простоя. Тяжелые климатические условия включали сильный ветер, резкие перепады погоды, сильный туман и чрезвычайно агрессивный воздух. Исходя из размеров камеры, требовалось средство для защиты от коррозии, которое было бы недорогое и простое в использовании. Ранее, реакционные камеры защищали созданием инертной атмосферы с помощью азота.

Применение.

Formosa выбрала порошок VpCI B, который создан для защиты металлов в замкнутом пространстве – идеально для внутренней металлической поверхности реакционной камеры. Камера размерами 5 м в диаметре и 28-35 м в высоту разделена на три внутренние секции. Техники проникли в реакционную камеру через большое верхнее отверстие и распылили VpCI B внутри, затем камеры были запечатаны толстым пластиковым листом. В трубопровод были установлены образцы-свидетели, полученные в компании Rohrbach Cosasco System, для контроля за эффективностью защиты предлагаемым ЛИК материалом.

Для полной уверенности данные собирались еженедельно.

Причины для выбора VpCI B: мировой послужной список в области защиты от коррозии, легкость в применении, доступность в цене, эффективность.

Проблема 4.

Kongsberg производит блоки замерной установки (блоки ЗУ) для измерения объема нефти или газа, приходящих с морских месторождений. Трубопровод установки ЗУ гидротестируют после монтажа. Затем установки отправляются на конечный пункт, где они могут храниться месяцами перед введением в эксплуатацию. Данное оборудование имеет жесткие требования к чистоте и не допускается никакой внутренней коррозии.

Решение.

Предложено проводить гидроиспытания узлов учета нефти и газа с использованием водного раствора VpCI A (500ppm). После испытаний водный раствор сливается в бак и

храниться там для дальнейшего использования. Затем внутри распыляется VpCI B в соотношении 500г на м³. И в заключительный этап оборудование герметично закрывается. VpCI B можно оставить на поверхности металла, он не оказывает отрицательного воздействия на процессы, можно просто смыть водой и далее слить в океан.

Вывод.

VpCI A и VpCI B продемонстрировали превосходное действие и были выбраны по следующим причинам: легкость в применении, эффективность и экологическая безопасность.

Проблема 5.

Подрядчику необходимо выполнить гидроспытания резервуаров, которые производятся для определенного клиента. Необходимо провести гидроиспытания 11 резервуаров с размерами от 10,382 м³ до 45,156 м³. Подрядчику необходимо применить экономический и экологически безопасный метод защиты от коррозии внутренней поверхности из углеродистой стали при проведении гидроиспытаний. В связи с нехваткой питьевой воды в ОАЭ, было принято решение использовать морскую воду в гидроиспытаниях. В данном случае были выбраны VpCI E и поглотитель кислорода.

Применение.

Перед проведением испытаний все инородные материалы были удалены с поверхности резервуаров. VpCI E применялся в концентрации 6 м²/л и поглотитель кислорода в концентрации 100 ppm. Сначала они были добавлены в резервуар, затем добавляли требуемое количество морской воды. Длительность гидроиспытаний различных резервуаров варьировалась от 35 до 45 дней. Морская вода использовалась несколько раз. Для гидростатических испытаний следующего резервуара добавлялось расчетное количество VpCI E и уменьшенное количество поглотителя кислорода. После гидростатических испытаний внутренняя поверхность резервуаров немедленно очищалась от остатков хлоридов перед нанесением эпоксидных покрытий.

Причины выбора.

Эта химическая система обеспечивает наиболее экономичный и экологически безопасный метод защиты от коррозии внутренних поверхностей резервуаров из углеродистой стали при гидростатических испытаниях с использованием морской воды. Заказчику не требовалось использование биоцидов, т.к. это было бы дорого и экологически небезопасно. Вода после гидроиспытаний с упомянутыми выше добавками соответствует всем требованиям на сброс в море. В дополнение к обеспечению высокого уровня коррозии защиты, эта технология также предлагает экологические преимущества, в том числе способность к биологическому разложению и способность снизить количество бактерий в морской водой.

ВЫВОДЫ.

1. В соответствии с результатами лабораторных испытаний и примеров использования, можем сделать вывод, что ЛИК добавки могут предотвращать развитие коррозии различных металлов в течение гидроиспытаний и после. Когда необходимо, другой ЛИК материал может дополнить добавку в воду для гидроиспытаний для обеспечения длительной защиты при хранении.

2. ЛИК материалы эффективны в воде различного состава, в том числе и соленой воде.

3. Растворы ЛИК материалов могут быть повторно использованы в нескольких испытаниях для экономии времени и денег. Дополнительным преимуществом ЛИК материалов при их применении в гидроиспытаниях является то, что они обеспечивают дальнейшую защиту при хранении и / или транспортировке.

4. В соответствии с результатами испытаний добавки ЛИК материалов имеют низкий уровень токсичности и вода, содержащая ЛИК, остается безопасной для многих биологических видов, что позволяет утилизировать ее в соответствии с местным законодательством.

Список литературы.

1. Duffy, A. R., McClure, G. M., Maxey, W. A., and Atterbury, T. J., Study of Feasibility of Basing Natural Gas Pipeline Operating Pressure on Hydrostatic Test Pressure, American Gas Association, Inc. Catalogue No. L30050 (February 1968)
2. Kiefner, J. F., Maxey, W. A., and Eiber, R. J., A Study of the Causes of Failure of Defects That Have Survived a Prior Hydrostatic Test, Pipeline Research Committee, American Gas Association, NG-18 Report No. 111 (November 3, 1980)
3. ASTM G-5, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. American Society for Testing and Materials (2004)
4. ASTM G-31, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. American Society for Testing and Materials (2004)
5. ASTM G-1, Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. American Society for Testing and Materials (2003)
6. ASTM D-1748, Standard Test Method for Rust Protection by Metal Preservatives in the Humidity Cabinet. American Society for Testing and Materials (2008)
7. ASTM B-117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. American Society for Testing and Materials (2002)