

УДК 620.197.3

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МАГИСТРАЛЬНЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

д. т. н., проф. Волошин В. Ф., к. х. н., доц. Скопенко В. С., В. В. Волошина

Ключевые слова: ингибитор, пиридин, β -николин, сероводород

Проблема. Коррозионное разрушение магистральных нефтепроводов, транспортирующих товарную нефть или газ, обусловлено агрессивностью среды (присутствие минерализованной воды, содержащей H_2S , CO_2 , O_2), гидродинамическим режимом, приводящим к выделению и скоплению водной фазы, а также наличием в транспортируемой среде остаточного количества деэмульгаора.

Анализ публикаций. Коррозионная агрессивность среды определяется главным образом содержанием эксплуатационных скважин сероводорода. Значительное повышение агрессивности среды происходит при попадании в систему эффективного деполяризатора коррозии – кислорода. Совместное присутствие сероводорода и кислорода в минерализованных средах существенно ускоряет скорость коррозионного процесса. Продуктами взаимодействия кислорода и сероводорода является элементарная среда которая, обладая деполяризующими свойствами, стимулирует развитие язвенной коррозии нефтегазопромышленного оборудования. Кинетика взаимодействия O_2 и H_2S в первую очередь определяется рН и температурой среды, причем с наибольшей скоростью кислород реагирует с ионами сульфида и гидросульфида. При совместном присутствии в коррозионной среде O_2 и H_2S наблюдается резкое возрастание скорости коррозии черных металлов [1 – 3].

Анализ аварийности нефте- и газопроводов показал, что основной причиной аварий является внутренняя коррозия труб. Установлено, что наибольший защитный эффект обеспечивает применение ингибиторов, однако, потребности в них удовлетворены лишь на 10 – 12 %.

Цель работы. С целью расширения ассортимента их созданы новые эффективные ингибиторы на основе побочных фракций химпроизводства.

Исследовано влияние концентрации этилендиамина («ЭТДА»), триэтилентетраамина («ТЭТА») и гексаметилендиамина («ГМДА»), кубового остатка этилендиамина (КОЭД) и кубового остатка тетраэтилендиамина (КОТЭДА), рН, концентрации сероводорода на скорость коррозии стали (Ст. 3). Испытания проводились гравиметрическим методом по ГОСТ 9.402-80. По потере массы образцов определяли скорость и защитный эффект; рН среды устанавливали путем добавления щелочи (NaOH) или уксусной кислоты (CH_3

$\overset{O}{\parallel}$
OH) ». Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты экспериментов

Ингиби- тор	Конц. ин- гиб. масс %	Скорость коррозии г/м ² ·сут											
		Конц. H ₂ S г/л, при рН=6					рН при конц. H ₂ S=2 г/л						
		0,2 5	0,5	1,0	1,5	2,0	3	5	6	7	8	10	11
Без ин- гибитора	-	1,3	1,5	1,5	2,7	3,2	4,3	3,9	3,2	2,9	2,5	2,1	1,8
«ЭТДА»	0,5	0,2 8	0,39	0,3 0	0,4 2	0,6 3	0,8 1	0,7 2	0,6 3	0,5 4	0,3 8	0,2 2	0,2 0
«ТЭТА»	0,5	0,2 2	0,26	0,2 8	0,3 7	0,5 5	1,2	1,0	0,5 6	0,4 7	0,2	0,1 6	0,1 5
«ГМДА»	0,5	0,2 6	0,31	0,3 2	0,4 1	0,5 9	1,4	1,2	0,5 9	0,5 4	0,4 7	0,1 9	0,1 7
«КОЭД»	0,5	0,1 2	0,14	0,2 4	0,3 2	0,4 7	0,6 2	0,6 0	0,5 6	0,4 7	0,2 0	0,1 4	0,1 2
«КОТЭ- ДА»	0,5	0,1 1	0,13	0,2 1	0,3 0	0,3 8	0,6 0	0,5 8	0,5 4	0,4 4	0,1 7	0,1 2	0,1 0

Как следует из таблицы 1, с ростом концентрации сероводорода наблюдается рост скорости коррозии, так как повышается кислотность среды, а с повышением рН уменьшается скорость коррозии, потому что в ингибиторный эффект вносят определенную долю ионы гидроксидов. Максимальная степень защиты полиаминов в водных сероводородсодержащих средах достигает 70 – 90 % при рН=11, а от наводороживания 32 – 42 %.

Защитный эффект метилпроизводных пиридинов (лутидинов, пиколинов, коллидинов) в парогазовой фазе при 30°С от общей коррозии составляет 42,0 – 65,8 % и от наводороживания 47,7 – 60,8 %.

Нами экспериментально установлен новый эффект совместного действия 2,6-диметилперирина, 2-метилперирина, 3-метилперирина, 4-метилперирина и диэтилентриамина, которое выражается в сверхсуммарном защитном эффекте новой совокупности известных компонентов в паровой фазе в интервале температур 0 - 60°С при оптимальном соотношении компонентов, масс % [1]: 2,6-диметилпирин 5-8; 2-метилпирин 16,0-23,0; 3-метилпирин 8-13; 4-метилпирин 12-14; диэтилентриамин 43-59. Повышение эффективности защиты металлов от коррозии и улучшение технологических свойств достигается за счет дополнительного введения диэтилентриамина. Новый ингибитор «Д-4-1» легкоподвижная жидкость с плотностью и вязкостью при 20°С соответственно 980 – 1100 кг/м³ и (2,2 – 2,6)·10² м²/с, температурой застывания не выше -40°С и температурой вспышки 75°С. Растворим в воде, жидких углеводородах, спиртах. «Д-4-1» получают простым смешением всех компонентов при нормальных условиях.

В качестве показателя защитного действия описываемого ингибитора от наводороживания использовали изменение механических свойств (пластичность ленточных образцов размером 85×10×1 мм из стали марки У9Д).

Испытания проводили в следующих агрессивных средах: вода минерализованная с содержанием NaCl 150 г/л (1); смесь, состоящая из 1 объемной части бензина А-72 и 1 объемной части водного раствора NaCl 150 г/л (2); парогазовой фазы над водно-углеводородной смесью 2 (3). Насыщение сероводородом сред 1 и 2 производим до концентрации 1,5 – 2,0 г/л. Концентрация ингибитора 0,1; 0,5 и 1,2 г/л.

Испытания проводим следующим образом. Подготовленные образцы подвешивали в жидкой фазе (среда 1) и в жидкой и паровой фазах (среда 2), заливали в циркуляционную ячейку 500 мл агрессивной среды.

Эксперименты проводили при 0, 10, 30, 60 °С. Результаты испытаний свидетельствует о высоких защитных ($z=90 - 99$ %) и физико-математических свойствах ингибитора ($A=88 - 90$ %) в парогазовых средах.

По технологическим свойствам ингибитор оценивали по влиянию на остаточное содержание углеводородов в воде и воды в углеводородах после разделения водно-углеводородной эмульсии. В качестве испытательных сред использовали двухфазную систему, состоящую из бензина А-72 и водного раствора NaCl (100 г/л) в соотношении 1:1. При этом остаточное содержание объемных долей углеводородов в воде 0,13 – 0,15 % (при концентрации ингибитора 0,1 – 1,2 г/л) и остаточное содержание объемных долей воды в углеводородах – 0,11 – 0,13 при таком же содержании ингибитора, что свидетельствует о высоких технологических свойствах ингибитора.

Ингибитор «Д-4-1» не является эмульгатором водно-углеводородных смесей при их разделении. Это позволяет повысить надежность эксплуатации указанных систем, контролируемых с сырым сероводородсодержащим сырьем при отсутствии отрицательного влияния на протекание технологического процесса его подготовки на газоконденсатном или нефтяном промыслах.

На основе полиаминов получены новые эффективные ингибиторы коррозии «Д-4», «Д-4-1», «Д-4-2», «Д-4-3», представляющие собой смеси различных фракций выкипания полиаминов с различными фракциями пиридиновых и хинолиновых оснований [1 - 3] (ТУ-14-6-48-87). Они защищают черные металлы в газовых сероводородсодержащих средах: водно-углеводородной жидкой и парогазовой фазах.

Ингибитор «Д-4-1» получают путем смешивания компонентов, масс % метилпроизводных пиридина (МПП) -20 - 30 (фракции выкипания 120 - 145°С) и кубовых остатков производства диэтилентриамин («КОДЭТА») 70 – 80 (полиэтиленполиамины марки В). Он представляет собой темно-коричневую однородную жидкость, не содержащую взвешенных частиц.

Метилпроизводные пиридина («МПП») имели следующий состав, масс %: 2,6-лутидин-21,9; α -пиколин -28-34; β -пиколины-39,4; 2-этилпиридины-2,46; метилпроизводные бензола - остальное.

«КОТЄДА» имели следующий состав, масс %: этилендиамин-18,7-20,4; диэтилентриамин-30,4-32,0; триэтилентетрамин -17,6-20,4; тетраэтиленпентамин -15,4-18,3; пиперазин и его производные -5,9-8,9; вода – остальное.

Коррозионные испытания проводились на образцах стали 20 при 25°C и 60°C в течении 6 ч. В качестве агрессивных сред были использованы две жидкие среды: среда 1 – раствор NaCl; среда 2 – пентан и одна парогазовая фаза – над двухфазной системой, состоящей из водной и 3 % раствора NaCl и пентана в соотношении 1:1, насыщенные сероводородом до концентрации 1,8 /л.

Эффективность защиты от коррозии в разных фазах расслаивающейся водно-углеводородной смеси при 25°C и концентрации ингибитора 0,1 – 0,5 г/л составляет: от общей коррозии 98 – 99,9 % и от наводороживания – 96,7 – 100,0 % [1].

Создан ингибитор сероводородной коррозии «Д-4» состоящий из фракции «пиридин-растворитель» состав масс %: пирилин-15,0; α -пиколин 80; β -пиколин 0,81; γ -пиколин 0,14; м, п-ксилол-0,13; бензол 0,23; стирол-0,34; толуол 0,65 в количестве 25 % и кубовые остатки производства этилендиамина («КОЭД») в количестве 75 %.

Ингибитор «Д-4-1» предназначен для защиты от сероводородной коррозии нефте- и газопромышленного оборудования, в частности промышленных систем трубопроводного транспорта жидкой продукции сероводородсодержащих газовых и нефтяных месторождений. Комплексный состав ингибитора «Д-4-1» позволяет эффективно защищать оборудование в каждой из фаз водно-углеводород-парогазовой смеси после их разделения и обладая деэмульгирующими свойствами, благотворно влияет на качество разделения водно-углеводородных эмульсий. Это свойство достигается тем, что ингибитор содержит метилпроизводные технической фракции с температурой кипения 120 - 145°C и этилендиамин. Температура застывания ингибитора «Д-4-1» не выше минус 40°C.

Определение влияния ингибитора «Д-4-1» на вспенивание проводилось в водных растворах диэтиноламина. Увеличение высоты слоя пены ингибиторного амина для ингибитора «Д-4-1» составила не более 25 мм, а для импортного ингибитора Nalco 4569, ранее освоенного на Оренбургском ГКМ, составляет 67 мм. При этом увеличение стабильности пены ингибированного амина для «Д-4-1» не более 7 сек, а для «Nalco 4569» составляет 30 сек.

В нефтегазовой промышленности наблюдается интенсивная коррозия металлического оборудования в парогазовых средах при понижении температур (0 - 30°C). Создан новый ингибитор сероводородной коррозии стали «Д-4-2» с целью повышения эффективности защиты металлов в парогазовых средах при пониженных температурах и для улучшения технологических свойств ингибитора. Он содержит, масс %: 2,6-диметил-пиридин-6-9; 2-метилпиридин-16-23 %; 3-метилпиридин-8-12; 4-метилпиридин 12-14; диэтилентриамин-43-59 (пилиэтиленполиамин марки Б) [2]. Ингибитор «Д-4-2» - темно-коричневая жидкость, не содержащая взвешенных частиц, предназна-

ченных для защиты от сероводородной коррозии нефте- газопромышленного оборудования и трубопроводов, контактирующих с ненасыщенными природными и попутными нефтяными газами, для защиты от коррозии нефтяных резервуаров. Он эффективен в жидких и парогазовых средах в диапазоне температур 0 - 60°C, практически не оказывает влияние на эмульгирующие свойства водноуглеводородных эмульсий. Это свойство достигается тем, что он содержится в качестве метипроизводных пиридина 2,6-диметилпиридин (фракции выкипания метипроизводных пиридина 120 - 160°C) и диэтилен-триамина (полиэтилен-полиамина марки «Б»).

На основании системного подхода к ингибиторной защите трубопроводов, транспортирующих коррозионно-агрессивные газожидкостные смеси, авторами работы [2] разработана программа выбора дозировок ингибитора коррозии для обработки трубопроводов влажного кислого газа.

Температура застывания ингибитора «Д-4-2» не выше минус 40°C. Защитное действие ингибитора «Д-4-2» в паровой фазе достигает 90 – 99 %:(для импортного, ранее освоенного «Nalco 4569» составляет 60 %).

Новый ингибитор «Д-4-3» создан на основе различных фракций выкипания пиридиновых и хинолиновых оснований и побочных продуктов производства диэтиламина (ТУ-14-6-48-87). Предназначены для защиты от коррозии газопроводов, газоконденсатопроводов, нефтяных резервуаров. Этот продукт представляет собой темно-коричневую прозрачную жидкость, не содержащую взвешенных частиц. Температура застывания не менее минус 40°C.

Промышленное использование парожидкофазных ингибиторов «Д-4», «Д-4-1», «Д-4-2», «Д-4-3» проводили на магистральном газопроводе кислотного газа НГДУ «Бугурусланнефть». Газопроводы сооружены из прямошовных стальных (Ст. 3) труб диаметром 219 мм, пропускной способностью 50 тыс. м³ газа в сутки. В состав продукции входят: кислый нефтяной газ, вода, газовый бензин, нефть, H₂S, CO₂. Присутствие H₂S и CO₂, и воды обуславливало интенсивную местную (в виде отдельных язв) и общую коррозию. За полгода, предшествовавшее началу ингибиторной обработки, на газопроводе было зарегистрировано 57 разрушений. Для осуществления коррозионного контроля в начале и в конце газопровода были врезаны 2 лубрикатора. Для заправки ингибитора подготовлен блок реагентов БР-2,5 с дозировочным насосом НД 2,5/16. В качестве средств коррозионного контроля использовали образцы для определения гравиметрических потерь из Ст. 3 (50×25×2 мм) и образцы для оценки степени охрупчивания металла из стали У8А (100×10×1 мм), установленные в держателях на штоках лубрикаторов. Вводим ингибиторы в трубопровод через стальную трубку с внутренним диаметром 3 мм, не прибегая к распылению. Суточный расход ингибитора 1,8 л. Его вводим непрерывно при объемном расходе 0,35 г/час. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Эффективность новых ингибиторов в агрессивной среде (t=25°C)

Ингибитор	Время экспозиции в коррозионной среде, час.	Скорость коррозии, г/м ² час	Защитное действие от общей коррозии, z %	Число перегибов образцов до разрушения, n	Защитное действие от охрупчивания, p %
«Д-4»	1032	0,050	94,5	29,0	97,7
«Д-4-1»	1032	0,041	94,5	29,9	99,6
«Д-4-2»	1032	0,028	97,0	30,0	100,0
«Д-4-3»	1032	0,020	98,0	30,0	100,0
«Nalco 4569»	1032	0,22	79,9	23,4	72,6
Без ингибитора	1032	0,92	-	2,6	-

Данные представленные в таблице свидетельствуют, что после ввода ингибитора резко снизилась интенсивность общей коррозии и практически исключено снижение пластических свойств контрольных образцов. Наблюдалось реальное улучшение условий эксплуатации трубопровода. За год повреждений было зарегистрировано только 5, связанные с эксплуатацией трубопровода без ингибитора и потому толщина стенки трубы в отдельных местах достигла критического значения [1].

Вывод. Таким образом, опыт эксплуатации сборного газопровода попутного кислотного нефтяного газа на объектах по «Оренбургнефть» с применением парожидкостных ингибиторов сероводородной коррозии «Д-4», «Д-4-1», «Д-4-2», «Д-4-3» подтвердил перспективность защиты подобных трубопроводов ингибиторами данного типа, а также целесообразность производства и применения таких ингибиторов в больших масштабах.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. А. с. 1536861 С23F 11/04. Ингибитор сероводородной коррозии черных металлов «Д-4-1» / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, В. С. Бакуменко. № 4424435. Заявл. 12.05.88. Зарег. 15.09.89. – 8 с.
2. А. с. 1403668 С23F 11/00. Ингибитор сероводородной коррозии стали «Д-4-2» / В. Ф. Волошин, В. Ф. Кривошеев, В. И. Киченко. № 4131798. Заявл. 08.10.86. Зарег. 15.02.88. – 10 с.
3. А. с. 1235774 С23F 11/04, 11/04. Ингибитор сероводородной коррозии стали «Д-4-3» / В. Ф. Волошин, В. С. Бакуменко, В. С. Скопенко. № 3806829. Заявл. 17.07.84. Зарег. 08.02.86 – 6 с.