

УДК. 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ИНГИБИТОРА МАРЗА-1 В СРЕДАХ H_2S , CO_2 и $H_2S + CO_2$

ПАШАЕВА САИДА МЕЙДАН ГЫЗЫ

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, диссертант
ebikib@mail.ru

Ключевые слова: сероводород, углекислый газ, ингибитор, МАРЗА-1, коррозия, защитный эффект, гравиметрический метод

Введение. Аварии по причине коррозии металлов приводят к большим потерям. Техническое развитие во многих отраслях замедляется из-за нерешенных проблем коррозии. Этот вопрос особенно актуален для развитых стран с большими запасами металла. Коррозия, которая в настоящее время считается глобальной проблемой нефтегазовой отрасли, остается серьезной проблемой в нашей стране, наряду с развитыми странами нефтяной отрасли. В производстве нефти и газа используется большое количество стали. Добываемые нефть и газ транспортируются по трубопроводам. Нефть проходит стадию очистки на сепарационных установках. В этом случае внутренние части используемых оборудования и трубопроводов подвергаются коррозии из-за постоянного контакта с двух-трехфазной системой, содержащей сероводород и диоксид углерода. [1-5]. Хотя процесс коррозии металлов в сероводородных средах в настоящее время широко изучается исследователями, именно в нефтяной промышленности исследования и решения этой проблемы имеют как практическое, так и экономическое значение [6-8]. Эксплуатация оборудования в агрессивных технологических условиях, содержащих сероводород или диоксид углерода, сопровождается экономическими потерями, а также экологическим ущербом. При этом сокращается срок службы оборудования, используемого в агрессивных условиях. В настоящее время на многих нефтяных месторождениях для увеличения добычи в нефтяные пласты закачивается вода. Содержащая сероводород минерализованная пластовая вода, входящая в состав водонефтяной эмульсии, образующейся в скважинах при длительной закачке воды, вызывает сероводородную коррозию. Чтобы увеличить добычу на старых нефтяных месторождениях, в пласты также закачивают газообразный CO_2 , что приводит к самой опасной коррозии - коррозии CO_2 [10-13]. Самый простой и эффективный метод способа защиты установок, оборудования и конструкций, используемых при добыче нефти, ее хранении, транспортировке по нефтепроводам и переработке на нефтеперерабатывающих заводах - это применение ингибиторов коррозии. Хотя интенсивные научные исследования в области синтеза и исследования ингибирующих соединений продолжаются, потребность промышленности в ингибиторах еще не полностью удовлетворена. С другой стороны, частые изменения условий эксплуатации используемого оборудования, а также чрезмерная агрессивность коррозионной среды в некоторых случаях снижают эффективность применяемых ингибиторов, а в некоторых случаях эти ингибиторы совершенно бесполезны для использования в этих условиях. Следовательно, существует большая потребность в создании новых высокоэффективных ингибиторов со сложным действием и с сырьевым запасом, которые могут защитить от коррозии объекты нефтяной промышленности, оборудования и механизмы в средах, содержащих высокие уровни агрессивных компонентов (H_2S , CO_2). Несмотря на многочисленные научные исследования и разработку новых типов ингибиторов коррозии, разработка высокоэффективных ингибирующих реагентов, которые могут защитить объекты и оборудования нефтяной промышленности от коррозии при

высоких концентрациях H_2S , CO_2 и O_2 , остается актуальной проблемой. По этой причине необходимо создать реагент с такими многофункциональными свойствами, чтобы он мог решить проблему коррозии во всех агрессивных средах. [14-17].

Цель исследования - изучение эффективности антикоррозионной защиты ингибитора MARZA-1 в лабораторных условиях.

Методология исследования. Для исследования интенсивности коррозии использовались образцы стали марки Ст3. Поверхность стальных образцов должна быть выглажена в соответствии с требованиями ГОСТ 9. 905-82 и объем агрессивной испытательной среды должен быть не менее 20 см^3 на 1 см^2 площади поверхности образца.

Для определения скорости коррозии стальных пластин Ст3 размером $30 \times 20 \times 1$ мм по потере массы, исследования проводились в лабораторных условиях в течение 24 и 240 часов, при температуре 25°C , при нормах расхода 3.0, 5.0, 7.0 и 10 мг / л ингибитора MARZA-1. Ингибитор MARZA-1 - это органическое соединение с тройной связью, содержащий в молекуле атомов углерода, водорода, кислорода, галогена и т. Физико-химические характеристики ингибитора MARZA-1 приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики ингибитора MARZA-1

	Ингибитор	“MARZA-1”
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость
2	Цвет	Бесцветный
3	Растворимость	Растворим в нефти, диспергируется в воде
4	Температура замерзания ($^\circ\text{C}$)	-25^0
5	Относительная плотность (20^0C)	896 кг/м^3
6	Температура кипения ($^\circ\text{C}$)	123-125 (1мм.рут.шкала)
7	Кинематическая вязкость (20^0C)	$5,8\text{ мм}^2/\text{с}$
8	Температура возгорания ($^\circ\text{C}$)	< 38
9	Коэффициент излучения n_D^{20}	1,5570
10	MR_D	57,92
11	Эффективность защиты (%) $C_{ин}=10\text{мг/л}$	94-99

Поверхность пластин из стали Ст3 размером $30 \times 20 \times 1$ мм шлифуется на шлифовальном станке в соответствии с требованиями ГОСТ 2789-73, после очистки ацетоном и спиртом промывается дистиллированной водой. Для активации поверхности стальные пластины выдерживают в 15% растворе HCl в течение 60 сек., затем последовательно промывают проточной водой, дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой, выдерживают в эксикаторе 60 минут и определяют массу на аналитических весах с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ г. Эксперименты проводились в одинаковых условиях как без ингибиторов, так и параллельно для сравнения с ингибиторами. Для определения скорости коррозии гравиметрическим методом и эффекта защитного действия исследуемого ингибитора в два химических стакана наливают предварительно рассчитанный объем агрессивной среды в соответствии с ГОСТ 9. 905-82 и быстро перемешивают в течение 300 секунд для обеспечения образования эмульсии. Для предотвращения расслоения эмульсии на фазы, жидкую среду снова перемешивают в течение получаса. В некоторых случаях в среду добавляют эмульгатор. Затем испытательную среду насыщают инертными газами, такими как азот и гелий, и насыщают сероводородом и/или диоксидом углерода. Газообразный сероводород получают в результате реакции сульфида натрия с соляной кислотой в аппарате Кипа, и его количество определяют йодометрически по стандарту ГОСТ 39-234-89. Образцы стали, подготовленные в соответствии с правилами лабораторных испытаний, вводятся в вызывающую коррозию среду без ингибитора и с добавлением ингибитора. При этом фиксируется время. Для определения оптимальной защитной

концентрации ингибитора, было проведено множество экспериментов, начиная от низкой до высокой концентрации ингибитора. По завершении лабораторных испытаний, стальные пластины были удалены из окружающей среды, а поверхность очищена от продуктов коррозии. Для этого пластины очищали ватным тампоном в растворе 10% соляной кислоты и 40% формалина, промывали проточной водой и сушили в ацетоне. Пластины выдерживали в эксикаторе 10-12 часов, как до, так и после эксперимента для стабилизации веса. Затем пластины снова взвешивали.

Потери металла рассчитывались на основе следующего выражения,

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

где m_1 и m_2 – масса пластин из стали марки Ст3 соответственно до и после эксперимента.

В ходе эксперимента потеря металла рассчитывается по трём стальным пластинам и определяется средняя масса. При гравиметрических испытаниях как без ингибиторов, так и с ингибиторами скорость коррозии характеризуется показателем массы K_m и рассчитывается по следующему математическому выражению.

$$K_m = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}),$$

где: m_0 – масса образца перед испытаниями, г; m_1 – масса образца после испытаний, г; S – средняя площадь поверхности, рассчитанная для трех образцов, м^2 ; τ – продолжительность испытания, час.

На основе скорости коррозии глубина проникновения определяется следующим образом:

$$K_p = \frac{8760 K_m}{\rho} \cdot 10^{-3} \text{ мм/год},$$

где, K_p – глубина проникновения, мм / год, K – скорость коррозии, г / $\text{м}^2 \cdot \text{час}$, ρ – плотность исследуемого металла, г / см^3 , 8760 – постоянная величина, выражает количество часов в году.

Выражение, используемое для расчета коэффициента задержки:

$$\gamma = \frac{K_0}{K_{inh}}$$

где, K_0 – скорость коррозии без ингибиторов, K_{inh} – скорость коррозии в присутствии ингибитора (г / $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$).

Защитный эффект ингибитора MARZA рассчитывали по следующей формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} 100\%$$

где K_0 – скорость коррозии образца в среде без ингибитора (г / $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$), K_{inh} – скорость коррозии образца в присутствии ингибитора (г / $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$).

Во время эксперимента при высоком давлении углекислого газа для фиксации стальных образцов использовались 1-литровые пластмассовые посуды с герметичной крышкой, ручкой и ниппельным клапаном.

Результаты и их обсуждение. Лабораторные испытания проводились в растворе аналога пластовой воды МІ с использованием гравиметрического метода. Высокоминерализованная среда была насыщена сероводородом и углекислым газом, как по отдельности, так и в сочетании. Насыщение раствора диоксидом углерода проводили в баллоне высокого давления при давлении 1 атм. Давление в испытательных сосудах контролировалось манометром. Газообразный сероводород был получен путем непосредственного добавления в среду эквивалентных количеств сульфида натрия и соляной кислоты. Концентрацию сероводорода контролировали йодометрическим титрованием. В эксперименте использовались герметичные емкости объемом 1л и стальные образцы размером 30×20×1 мм. Тесты проводились как в среде без ингибитора, так и в среде в

присутствии ингибитора в течение 24 и 240 часов. Пластиковый контейнер снабжен герметичной крышкой и ручкой для крепления стальных образцов [71]. Результаты многочисленных экспериментов, проведенных в лаборатории, представлены в таблице 2.

Таблица 2.
Скорость коррозии стали Ст3 в среде МІ и защитный эффект реагента МАРЗА-1
($C_{H_2S} = 400$ мг / л) и ($P_{CO_2} = 1$ атм)

Среда	$C_{инг.}$ мг/л	K , г/м ² ·час	γ	K_p , мм/год	Z , %
H₂S	-	0,4326	-	-	-
		0,1874	-	-	-
	3,0	0,0506	8,54	0,0566	88,3
		0,0504	3,71	0,0564	73,1
	5,0	0,0328	13,18	0,0367	92,4
		0,0329	5,69	0,0368	82,4
	7,0	0,0190	22,76	0,0212	95,6
		0,0163	11,49	0,0182	91,3
	10,0	0,0086	50,3	0,0096	98,0
		0,0080	23,42	0,0089	95,7
CO₂	-	0,2418	-	-	-
		0,06231	-	-	-
	3,0	0,0573	4,21	0,0641	76,3
		0,0247	2,52	0,0276	60,22
	5,0	0,0430	5,62	0,0481	82,2
		0,0187	3,33	0,0209	69,86
	7,0	0,0232	10,42	0,0259	90,4
		0,0080	7,78	0,0089	87,15
	10,0	0,0125	14,34	0,0140	94,8
		0,0032	11,47	0,0035	94,83
H₂S + CO₂	-	0,3416	-	-	-
		0,7612	-	-	-
	3,0	0,0792	4,31	0,0887	76,8
		0,1364	5,58	0,1527	82,07
	5,0	0,0526	6,49	0,0589	81,6
		0,0796	4,56	0,0891	89,54
	7,0	0,0290	11,77	0,0324	91,5
		0,0246	30,94	0,0275	46,76
	10,0	0,0109	31,33	0,0122	96,8
		0,0058	131,24	0,0064	99,23

Продолжительность эксперимента - 24 часа (числитель) и 240 часов (знаменатель).

Как видно из таблицы 2, увеличение концентрации реагента MARZA-1 в диапазоне 3-10 мг/л во всех трех агрессивных коррозионных средах приводит к снижению скорости коррозии как при 24-, так и при 240-часовых испытаниях.

В обоих случаях наибольший эффект был зафиксирован при количестве реагента 10 мг/л. Как видно из таблицы, этот эффект составил 98.0 и 95.7% в среде сероводорода, 94.80 и 94.83% в среде диоксида углерода и соответственно 96.8 и 99.23% в смешанной среде (H₂S + CO₂). Таким образом, на основе анализа результатов лабораторных экспериментов определено, что оптимальная концентрация исследуемого ингибитора МАРЗА-1 для защиты от коррозии составляет 10 мг/л.

Полученные результаты. 1. Впервые в лаборатории исследовано защитное действие ингибитора MARZA-1 в агрессивных средах электрохимической коррозии H₂S, CO₂ и H₂S + CO₂, в течение 24, 240 часов, в растворе MI- аналога пластовой воды. Эксперименты по определению скорости коррозии стальных листов Ст3 по потере массы, проводились при температуре 25°C для концентраций ингибитора MARZA-1 3.0, 5.0, 7.0 и 10.0 мг/л.

2. Наивысший эффект ингибитора MARZA-1 в течение одного дня и десяти дней был обнаружен в количестве 10 мг / л, 98.0 и 95.7% в сероводородной среде, 94.80 и 94.83% в среде с диоксидом углерода и соответственно 96.8 и 99.23% в смешанной среде (H₂S + CO₂).

3. Проанализированы результаты многочисленных испытаний, проведенных в различных агрессивных коррозионных средах в лабораторных условиях и установлено, что оптимальная норма расхода исследуемого ингибитора MARZA-1 составляет 10 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ваганов Р.К. Об Ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин // Коррозия: материалы, защита. 2007, №10. с.9-13
2. Кузнецов Ю.И., Возможности ингибирования коррозии оборудования трубопроводов в нефтегазовой промышленности. / Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К., Гетманский М.Д. // Коррозия: материалы, защита – 2007, №3. -с.9-13
3. Гафаров Н.А. Анализ отказов оборудования и трубопроводов оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения / Гафаров Н.А., Гончаров А.А., В.М.Кушнарченко, Щипунов Д.Н., Чирков Ю.А. // Защита металлов: - 2003, -Т.39. №3. -с.328-331
4. Абдуллин И.Г., Давыдов С.Н., Худяков М.А. Коррозия нефтегазового нефтепромыслового оборудования. Учебное пособие. – Уфа: Изд. УНИ, 1990. -70 с.
5. Инюшин Н.В., Лейфрид А.В., Валеев А.С., Ривкин П.Р. Коррозия внутренней поверхности нефтесборных промысловых трубопроводов // Нефтяное хозяйство, -2002, №3. с.85-86
6. Кузнецов Ю.И., Фралова Л.Н. Ингибиторы сероводородной коррозии и наводороживания сталей // Коррозия: материалы, защита. – 2004, №8. -с.11-16
7. Ефреман А.П., Ким С.К. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии в средах, содержащих сероводород и сульфатвосстанавливающие бактерии // Коррозия: материалы, защита. – 2005, №10. -с.14-18
8. Цыганова Л.Е., Ким Я.Р. Кичигин В.И., Вигдорович В.И. // Исследование ингибирования коррозии и проникновение водорода в сталь в имитатах пластовых вод // Практика противокоррозионной защиты - 2005. –Т.38, №4. с.29-38
9. Цыганова Л.Е., Вигдорович В.И., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Болдырев А.В. Торможение коррозии и наводороживание углеродистой стали рядом ингибиторов в слабокислых средах, содержащих H₂S и CO₂ // Журнал прикладной химии. - 2005. -Т.78, №12. -с.1993-2001
10. Кузнецов Ю.И., Фролов Л.В., Тамина Е.В. Об ингибировании сероводородной коррозии стали четвертичными аммонийными солями // Защита металлов. 2006. Т.42. №3. с.233-238
11. Камаева С.С. Биокоррозионная активность грунта как фактор стресс-коррозии магистральных трубопроводов./ М. ИРЦ Газпром, 1996. -72 с.
12. Вигдорович В.И., Цыганова Л.Е., Ингибирование сероводородной и уголекислотной коррозии металлов. // Универсализм ингибиторов М.: КАРТЭК. 2011. - 244 с.
13. Набутовский З.А., Антонов В.Т., Филиппов А.Г. Проблемы коррозии и ингибиторной защиты на месторождениях газа. // Практика противокоррозионной защиты. -2000. –Т17. №3. - с. 53-59
14. Ваганов Р.К. Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах. / Ваганов Р.К.// Коррозия: материалы, защита. -2007. №1. -с.9-13
15. Ваганов Р.К. Ингибиторная защита от коррозии нефтепромыслового оборудования и трубопроводов / Ваганов Р.К. // Коррозия: материалы, защита - 2007. №1. -с.17-23

16. Антропов Л.И., Макушин Е.М. Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. / Киев: Техника.1981.181 с.
17. Решетников С.М. Ингибитора кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. -1986. -144 с.
18. Юсифли, Ф. Х. Использование аддуктов метилendiоксоланов с этандитиолом в качестве ингибиторов коррозии металлов в кислой среде / Ф. Х. Юсифли // Сумгаитский государственный университет. Научные известия. Серия: Естественные и технические науки. Сумгаит: СГУ, – 2020. – Т. 20. – № 1. – с. 30-34;
<https://elibrary.ru/item.asp?id=43177823>

XÜLASƏ
H₂S, CO₂ və H₂S+CO₂ MÜHİTLƏRDƏ MARZA-1 İNHİBİTORUNUN
KORROZİYADAN MÜHAFİZƏ EFFEKTİNİN TƏDQIQI
Paşayeva S.M.

Açar sözlər: hidrogen-sulfid, karbon qazı, inhibitor, MARZA-1, korroziya, mühafizə effekti, gravimetrik üsul

İlk dəfə olaraq laboratoriya şəraitində hidrogen-sulfid, karbon qazı və hidrogen sulfidlə karbon qazının birgə olduğu aqressiv mühitlərdə MARZA-1 inhibitorunun korroziyadan mühafizə effektivliyi öyrənilmişdir. Laboratoriya sınaqları lay suyunun oxşarı olan MI məhlulunda aparılmışdır. Təcrübələr inhibitorun 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 mq/l qatılıqları üçün bir və on gün müddətində yerinə yetirilmişdir. Aparılmış çoxsaylı laboratoriya sınaqlarının nəticələrindən məlum olmuşdur ki, bütün hallarda MARZA-1 inhibitorunun qatılığının artması zamanı onun mühafizə effekti də artır. 24 və 240 saat müddətlərində ən yüksək effekt reagentin 10 mq/l miqdarında qeydə alınmışdır. Uyğun olaraq hidrogen-sulfid mühitində bu effekt 98.0 və 95.7, karbon qazı mühitində 94.80 və 94.83, qarışıq mühidə isə (H₂S+CO₂) 96.8 və 99.23 % olmuşdur.

SUMMARY
RESEARCH OF THE EFFICIENCY OF CORROSION PROTECTION OF THE MARZA-1
INHIBITOR IN THE MEDIA H₂S, CO₂ and H₂S + CO₂
Pashayeva S.M.

Key words: hydrogen sulfide, carbon dioxide, inhibitor, MARZA-1, corrosion, protective effect, gravimetric method

For the first time in the laboratory, the effectiveness of protection of the MARZA-1 inhibitor from corrosion in aggressive environments with hydrogen sulfide, carbon dioxide and carbon dioxide in combination with hydrogen sulfide was investigated. Laboratory tests were carried out in a solution of an analogue of formation water MI. The experiments were carried out for one and ten days at an inhibitor concentration of 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 mg/l. The results of numerous laboratory studies have shown that in all cases the protective effect of the MARZA-1 inhibitor increases with an increase in its concentration. The greatest effect was recorded at 10 mg/l for 24 and 240 hours. This effect was 98.0 and 95.7% in a hydrogen sulfide environment, 94.80 and 94.83% in a carbon dioxide environment, 96.8 and 99.23% in a mixed environment (H₂S + CO₂).

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	22.01.2021
	Son variant	04.03.2021