

Відділ корозійних досліджень
філії “Український науково-дослідний
інститут природних газів” (УкрНДІгаз)
ПАТ “Укргазвидобування”
Свідоцтво про атестацію
№ 100 – 149/2014 від 23.07.2014
61010, м. Харків,
Гімназійна наб., 20

АКТ

оцінки ефективності захисту від корозії технологічного обладнання ТЦСК
«Базилівщина» з використанням інгібітору корозії ML-023 та нейтралізатору
NL-032

Групою фахівців у складі Діхтенка Костянтина Миколайовича - зав. відділу корозійних досліджень (ВКД), канд. техн. наук, Мельника Анатолія Павловича – провідного наукового співробітника ВКД, докт. техн. наук, Маліка Сергія Григоровича - наукового співробітника ВКД, канд. техн. наук, Кузнецової Лариси Миколаївни – наукового співробітника ВКД, канд. техн. наук, здійснено оцінку ефективності інгібітору корозії ML-023 та нейтралізатору NL-032 для захисту від корозії вибраного технологічного обладнання ТЦСК. Зразки інгібітору корозії ML-023, нейтралізатору NL-032, сировини колони К-101 і дренажних вод ємностей ТДГ, Е-102 та Е-105 надано ТЦСК «Базилівщина».

Результати аналізу деяких фізико-хімічних показників інгібітору ML-023 (ТУ У 20.1-32734997-001:2015) та нейтралізатору NL-032 (ТУ У 20.5-32734997:2016) в порівнянні з нормами відповідних ТУ приведено в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 - Фізико-хімічні показники інгібітору ML-023 в порівнянні з ТУ У 20.1-32734997-001:2015

Показник	Норма за ТУ У 20.1-32734997-001:2015	Результат аналізу	Метод випробувань
1	2	3	4
Зовнішній вигляд	Рідина від жовтого до темно-коричневого кольору або темно-червоного кольору	Рідина темно-червоного кольору	п. 6.3 ТУ
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	Не більше 890	854	ДСТУ 7261:2012

Продовження таблиці 1

1	2	3	4
Змішуваність з вуглеводневими розчинниками	повна	повна	п. 6.4 ТУ
В'язкість кінематична за температури 20 °С, мм ² /с	Не більше 25	20,8	ДСТУ ГОСТ 33
Температура застигання	Не вище «мінус» 25	«мінус» 18	ГОСТ 20287
Значення рН (10 г/л)	В межах 6-9	5,8	ГОСТ 6243
Термічна стабільність за температур (5 °С, 20 °С, 50 °С, 135 °С)	Не розшаровується	Не розшаровується	ASTM G 170

Таблиця 2 - Фізико-хімічні показники нейтралізатору NL-032 в порівнянні з наведеними в ТУ У 20.5-32734997:2016

Показник	Норма за ТУ У 20.5-32734997:2016	Результат аналізу	Метод випробувань
Зовнішній вигляд	Рідина від жовтого до темно-коричневого кольору або темно-червоного кольору	Рідина темно-червоного кольору	п. 6.3 ТУ
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	Не більше 850	875	ДСТУ 7261:2012
Змішуваність з вуглеводневими розчинниками	повна	повна	п. 6.4 ТУ
В'язкість кінематична за температури 20 °С, мм ² /с	Не більше 30	23,5	ДСТУ ГОСТ 33
Температура застигання	Не вище «мінус» 15	>«мінус» 25	ГОСТ 20287
Значення рН (10 г/л)	В межах 10-11	10,4	ГОСТ 6243
Термічна стабільність за температур (5 °С, 20 °С, 50 °С, 135 °С)	Не розшаровується	Не розшаровується	ASTM G 170

Дослідженнями фізико-хімічних властивостей інгібітору ML-023 та нейтралізатору NL-032 (табл. 1 та 2) встановлено, що наданий зразок інгібітору

ML-023 з партії ПДПУГВ/07-1 за температурою застигання та значенням величини рН не відповідає нормам ТУ У 20.1-32734997-001:2015, а наданий зразок нейтралізатору NL-032 з партії ПДПУГВ/07-2 не відповідає нормам ТУ У 20.5-32734997:2016 за показником густина за температури 20 °С.

Ефективність інгібітору при концентраціях 2 – 20 г/т оцінено в лабораторних умовах за швидкістю корозії зразків-свідків зі сталі групи міцності «Д» та захисним ефектом при температурі 95 °С в середовищі колони К-101 з додаванням 5 % об. дренажної води з ТДГ, та без додавання. Захисну здатність інгібітору досліджено масометричним методом згідно ГОСТ 9.506. Захисний ефект інгібітору Z оцінено за формулою: $Z=100 \cdot (V_k - V_p) / V_k$, де V_k – швидкість корозії в середовищі без інгібітору, V_p – швидкість корозії в інгібованому середовищі (табл. 3). Також, згідно програми дослідного пробігу інгібітору корозії ML-023 та нейтралізатору NL-032 оцінено ефективність інгібітору ML-023 у виробничих умовах за концентрацією іонів заліза та величиною рН у дренажних водах ємностей Е-102 та Е-105 (рис. 1-6).

Таблиця 3 – Швидкість корозії та захисний ефект інгібітору ML-023 в лабораторних умовах при температурі 95 °С

№ п.п.	Середовище випробування	Концентрація інгібітору, г/т	Швидкість корозії, мм/рік		Захисний ефект, %
			поточна	середня	
1	Сировина колони К-101 +5 % води з ТДГ	-	0,221	0,216	-
			0,212		
2		2	0,204	0,204	5,9
			0,204		
3		8	0,161	0,148	31,4
			0,136		
4		15	0,102	0,121	43,9
			0,141		
5		20	0,102	0,102	51,0
			0,102		
6	Сировина колони К-101	-	0,102	0,110	-
			0,119		
7		2	0,098	0,1	9,2
			0,102		
8		8	0,076	0,068	38,5
			0,059		
9		15	0,061	0,052	53,1
			0,042		
10		20	0,034	0,025	76,9
			0,017		

Результати лабораторних досліджень (табл. 3) свідчать про те, що у досліджуваному діапазоні концентрацій інгібітору ML-023 менший захисний ефект спостерігається в середовищі з додаванням 5 % води з ТДГ. Додавання води підвищує агресивність середовища в ≈ 2 рази, і найбільший захисний ефект в таких умовах досягає 51 % при концентрації інгібітору 20 г/т. При визначенні захисного ефекту в вуглеводневому середовищі без додаткового додавання води знижується агресивність середовища з досяганням 76,9 % захисного ефекту при використанні інгібітору в концентрації 20 г/т. При концентрації до 8 г/т захисний ефект в досліджених умовах не перевищує 38,5 %.

Виходячи з того, що внаслідок протікання корозійних процесів у технологічному обладнанні під впливом робочих середовищ спостерігається утворення іонів заліза, то захисну здатність оцінено за зміною концентрації іонів Fe^{2+} (рис. 1) при різних витратах інгібітору ML-023 і витраті інгібітору РЕНА-Термікор ~ 15 г/т (рис. 2).

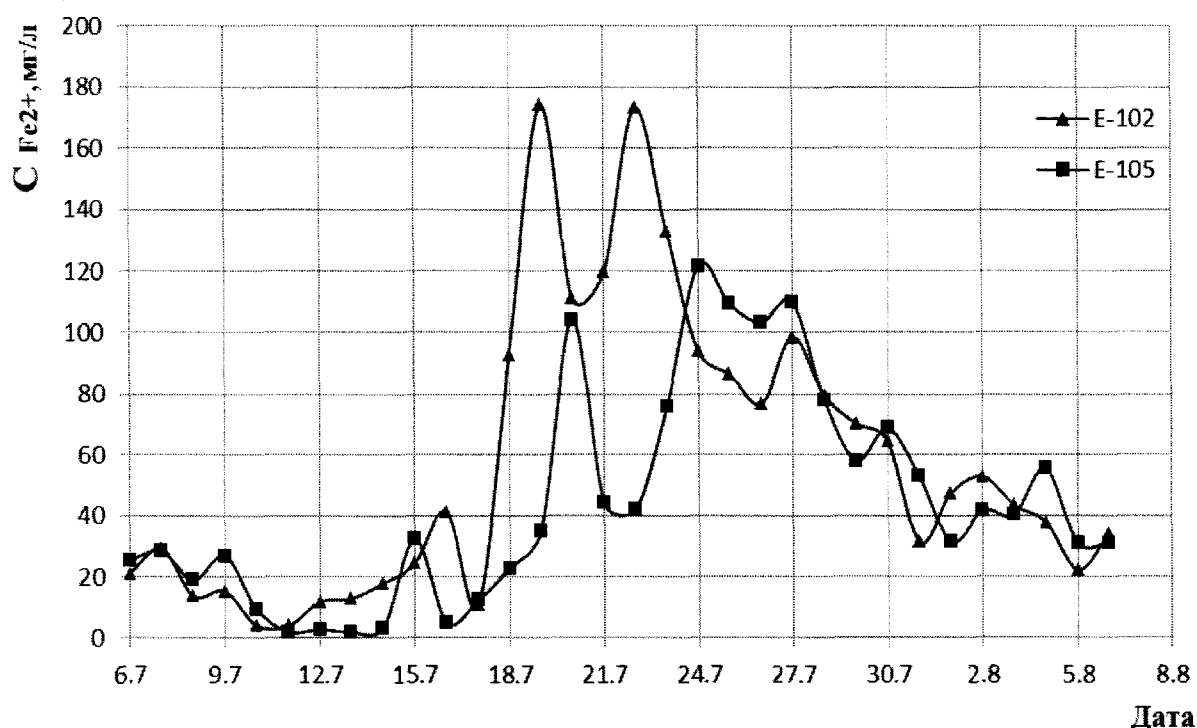


Рис.1. Зміни концентрації іонів Fe^{2+} в період дослідного пробігу інгібітору корозії ML-023 у середовищах ємностей E-102 і E-105

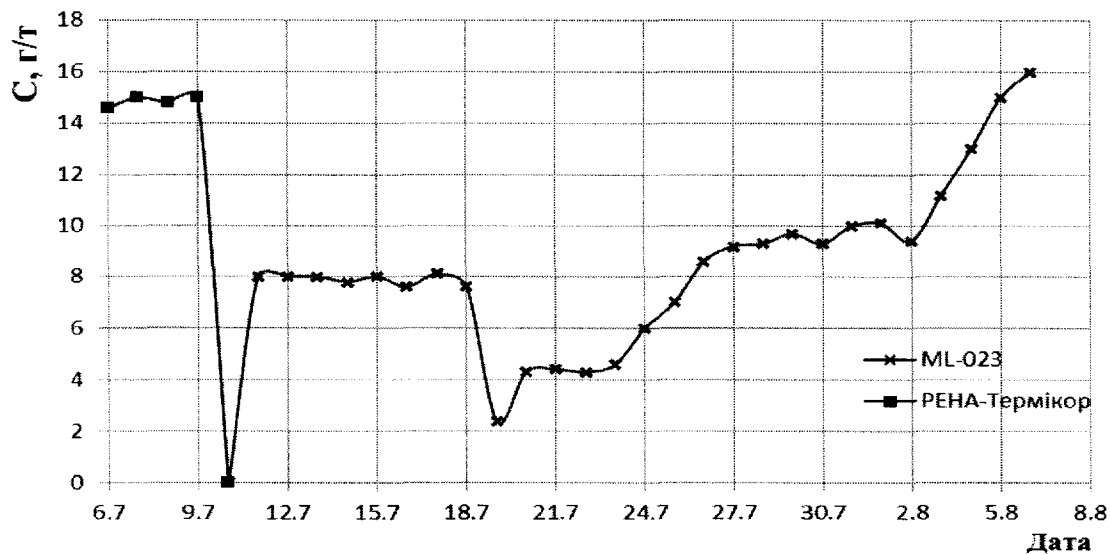


Рис.2. Зміни витрат інгібіторів Рена-Термікор та ML-023 в період дослідного пробігу з 6.07 по 7.08.2017 р.

З рис.1 та 2 видно, що при використанні інгібітору РЕНА-Термікор в концентрації ~ 15 мг/л в період 6.07 – 9.07 концентрація іонів заліза в обох середовищах коливалась в межах $\sim 15 - 30$ мг/л. При переході з 11.07 до закачування інгібітору ML-023 в концентрації 8 г/т і нейтралізатора NL-032 концентрація іонів заліза в середовищі E-102 поступово збільшується, а у середовищі E-105 до 14.07 знаходилась на рівні до їх застосування, а потім також збільшується. Зменшення концентрації інгібітору ML-023 до 2,4 г/т і 4 г/т сприяє збільшенню концентрації іонів заліза в період 19.07-24.07 до ~ 120 мг/л – 175 мг/л. Поступове збільшення витрат інгібітору з 4 г/т до 16 г/т забезпечує поступове зменшення концентрації іонів заліза в середовищах обох ємностей до ~ 22 мг/л – 38 мг/л.

Визначенням концентрації іонів Fe^{3+} в дренажних водах за досліджений період встановлено або їх відсутність, або що вона залишалася на низькому рівні. Дані результати приведені в додатку до програми випробувань.

Разом з цим необхідно відмітити те (рис. 3), що у період 14.07 – 22.07 збільшилась концентрація іонів заліза у воді з ТДГ, тобто у вхідній сировині. Це також може бути причиною збільшення іонів заліза за цей же період в середовищах E-102 та E-105, оскільки ні до ні після вказаного періоду концентрація іонів заліза не була вищою 5 мг/л.

Такий механізм підтверджується зростанням кислотності вхідної сировини колони K-101 в порівнянні з попереднім і наступним періодами спостереження (рис. 4). Це вказує на те, що у вказаний період збільшилась корозійна агресивність вхідної сировини.

Результати лабораторних досліджень (табл. 3) свідчать про те, що у досліджуваному діапазоні концентрацій інгібітору ML-023 менший захисний ефект спостерігається в середовищі з додаванням 5 % води з ТДГ. Додавання води підвищує агресивність середовища в ≈ 2 рази, і найбільший захисний ефект в таких умовах досягає 51 % при концентрації інгібітору 20 г/т. При визначенні захисного ефекту в вуглеводневому середовищі без додаткового додавання води знижується агресивність середовища з досяганням 76,9 % захисного ефекту при використанні інгібітору в концентрації 20 г/т. При концентрації до 8 г/т захисний ефект в досліджених умовах не перевищує 38,5 %.

Виходячи з того, що внаслідок протікання корозійних процесів у технологічному обладнанні під впливом робочих середовищ спостерігається утворення іонів заліза, то захисну здатність оцінено за зміною концентрації іонів Fe^{2+} (рис. 1) при різних витратах інгібітору ML-023 і витраті інгібітору РЕНА-Термікор ~ 15 г/т (рис. 2).

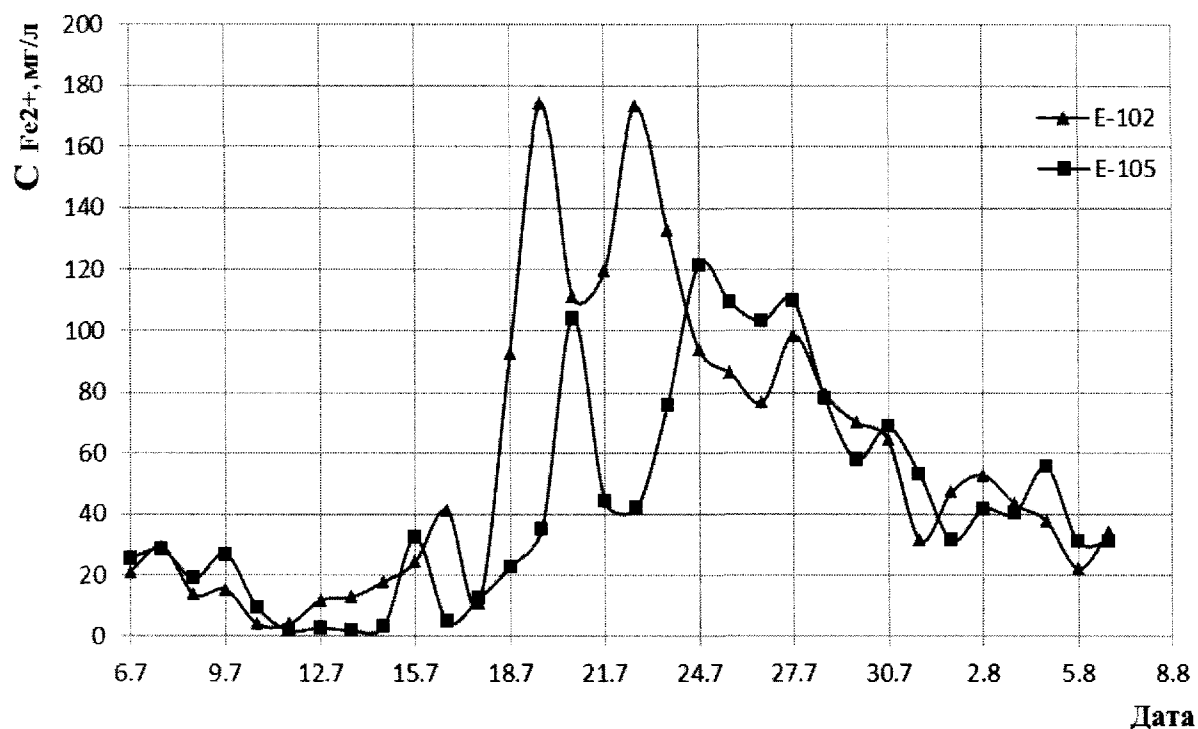


Рис.1. Зміни концентрації іонів Fe^{2+} в період дослідного пробігу інгібітору корозії ML-023 у середовищах ємностей E-102 і E-105

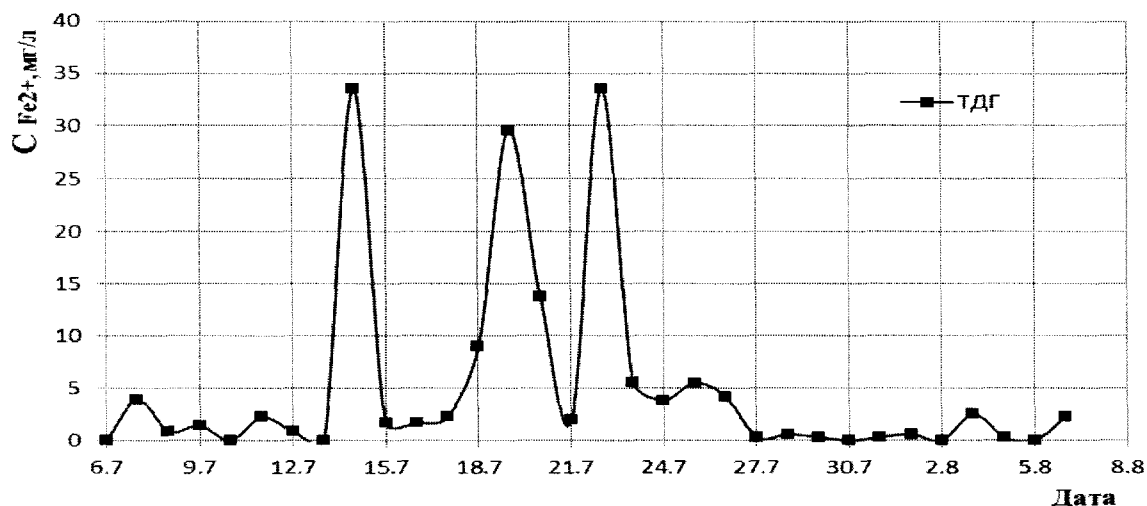


Рис.3. Зміни концентрації іонів Fe²⁺ у зразках дренажних вод з ТДГ

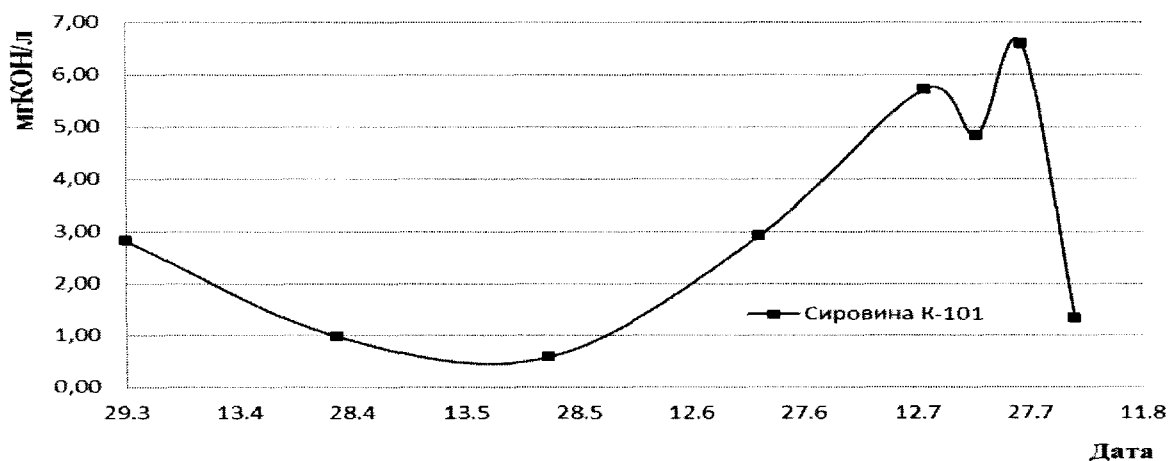


Рис.4. Зміна кислотності вхідної сировини колони К-101

З іншого боку, підвищення кислотності середовища, яке може впливати на кислотність дренажних вод повинна зменшуватися за рахунок використання нейтралізуючого реагенту. Нейтралізуючу здатність нейтралізаторів можна оцінити за співставленням аміних чисел. Аміне число нейтралізатору NL-032, яке визначено за методикою ASTM D 2074 становить 171 мг НСІ/г, а Dodicor 1830 – 220 мг НСІ/г. Тобто, за цим показником його нейтралізуюча здатність $\approx 1,3$ рази нижча за нейтралізуючу здатність Dodicor 1830.

При співставленні значень величини рН дренажних вод (рис. 5) з витратами нейтралізатору (рис. 6), видно, що в період з 10.07.17 по 14.07.17 спостерігається зростання величини рН у дренажних водах з Е-105 до значень 8,0, після чого кислотність збільшується до рівня $\approx 5,5 - 6,5$ при витратах 4,6 г/т – 8 г/т і більше. Величина рН $\approx 8,0$ може бути зумовлена збільшенням сумарної концентрації нейтралізаторів, адже при продувці трубопроводів подачі нейтралізатору Dodicor 1830 збільшується його концентрація в середовищі при паралельному

використанні «ударної» дози нейтралізатору NL-032. На припинення подачі нейтралізатору Dodicor 1830 та подачу нейтралізатору NL-032 вода ємності E-102 реагує підвищенням рН до 7. Далі відбувається збільшення кислотності з 7,0 до 5,5 при зменшенні витрат нейтралізатору з 8 г/т до ~ 4 г/т. Подальше варіювання витрат нейтралізатору в межах 4 г/т - 8 г/т забезпечує величину рН у воді з E-102 в інтервалі 5,6 – 6,1, що близько до оптимальної величини 6,0.

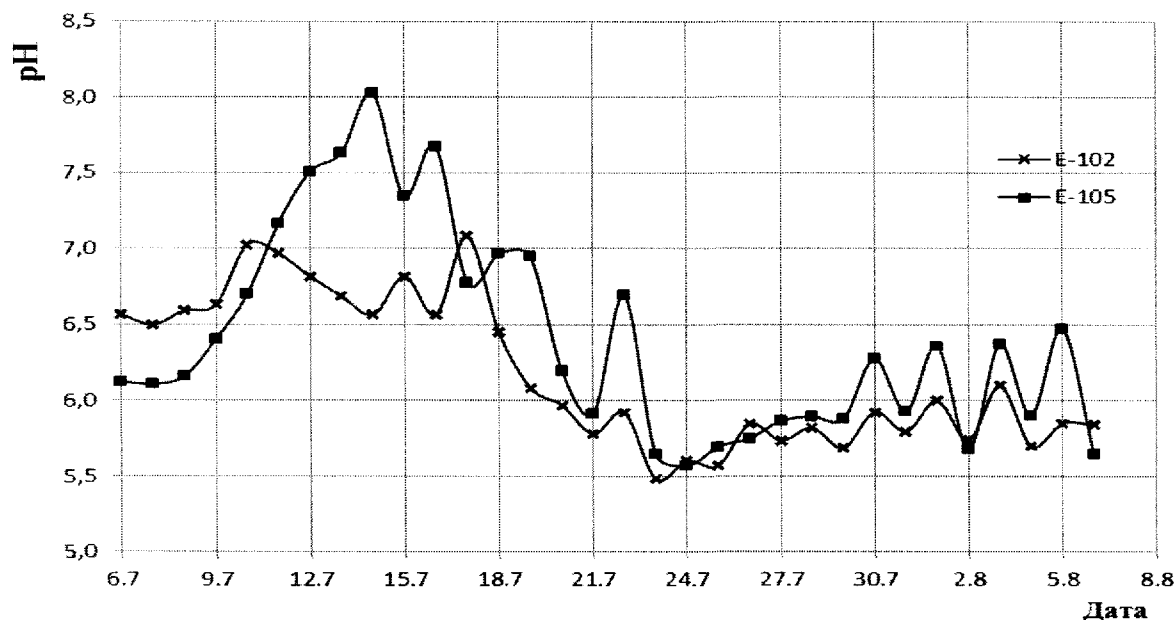


Рис.5. Зміна величини рН в середовищах ємностей E-102 і E-105 в період дослідного пробігу

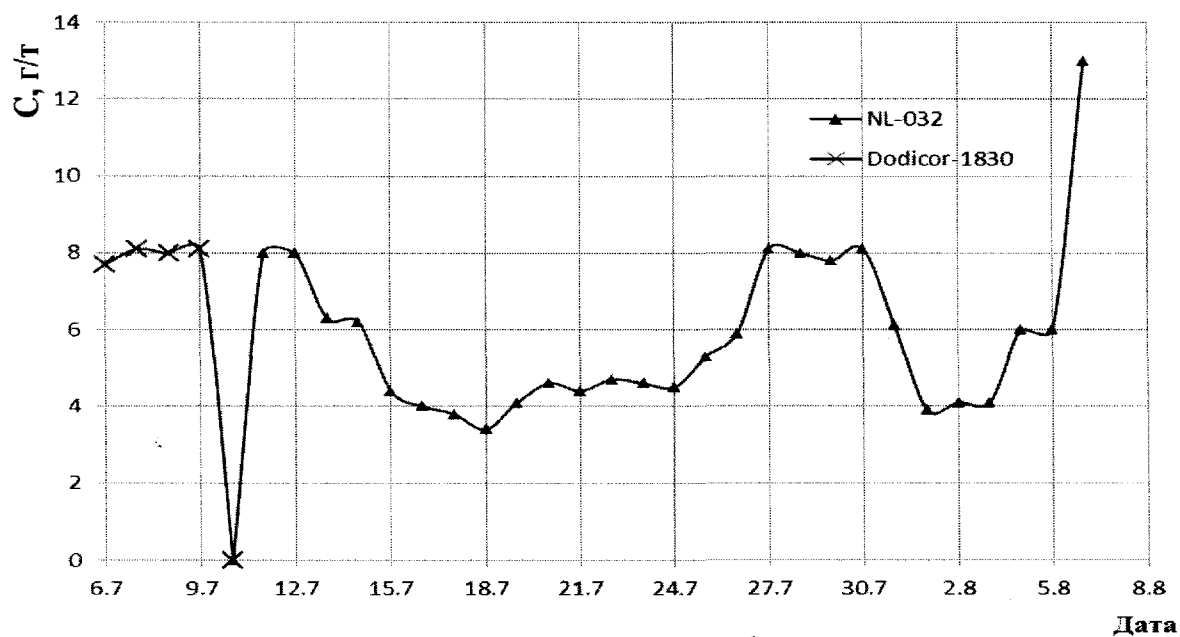


Рис.6. Витрати нейтралізаторів Dodicor 1830 і NL-032 в період дослідного пробігу

В подальшому зниження концентрації нейтралізатору почало призводити до зниження величини рН в дренажних водах Е-102 та Е-105 до значень ~5,5, що є нижньою межею підтримки значення рН для забезпечення оптимального захисту. Подальше підвищення та своєчасне коригування концентрації нейтралізатору сприяло підтримці величини рН в межах 5,5 – 6,5.

Виходячи з результатів, одержаних в результаті дослідного пробігу інгібітору корозії ML-023 та нейтралізатору NL-032, для можливого досягнення ступеню захисту як при використанні інгібітору РЕНА-Термікор та нейтралізатору Dodicor 1830, концентрація інгібітору ML-023 має знаходитися у межах 12 - 18 г/т з послідуочим встановленням оптимального значення за змінами концентрації іонів заліза у зразках дренажних вод ємностей Е-102 та Е-105. Витрати нейтралізатору NL-032 для нейтралізації кислотності можуть знаходитися у межах 5 г/т – 8 г/т сировини з оперативним контролюванням величини рН зразків дренажних вод ємності Е-102 та Е-105.

Від УкрНДІгазу:

Завідувач відділу корозійних досліджень УкрНДІгазу,
канд. техн. наук



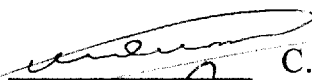
К. М. Діхтенко

Провідний науковий співробітник відділу корозійних досліджень УкрНДІгазу, докт. техн. наук



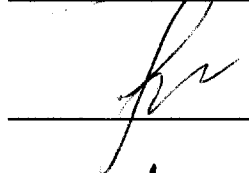
А. П. Мельник

Науковий співробітник відділу корозійних досліджень УкрНДІгазу,
канд. техн. наук



С. Г. Малік

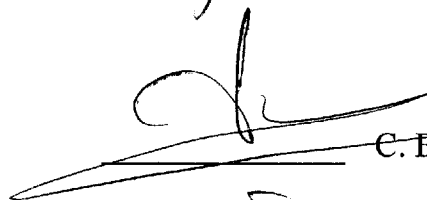
Науковий співробітник відділу корозійних досліджень УкрНДІгазу
канд. техн. наук



Л. М. Кузнецова

Від УПГГК:

Головний інженер



С. В. Сандул

Заступник головного інженера з виробництва



І. В. Ожинський

Начальник технічного відділу



В. О. Лактіонов

Начальник ТЦСК



А. І. Сапа