



FKITMCMXIX

# RAZVOJ METODE ZA OCJENU DJELOTVORNOSTI KOROZIJSKOG INHIBITORA ZA PRIMJENU U NAFTOVODU

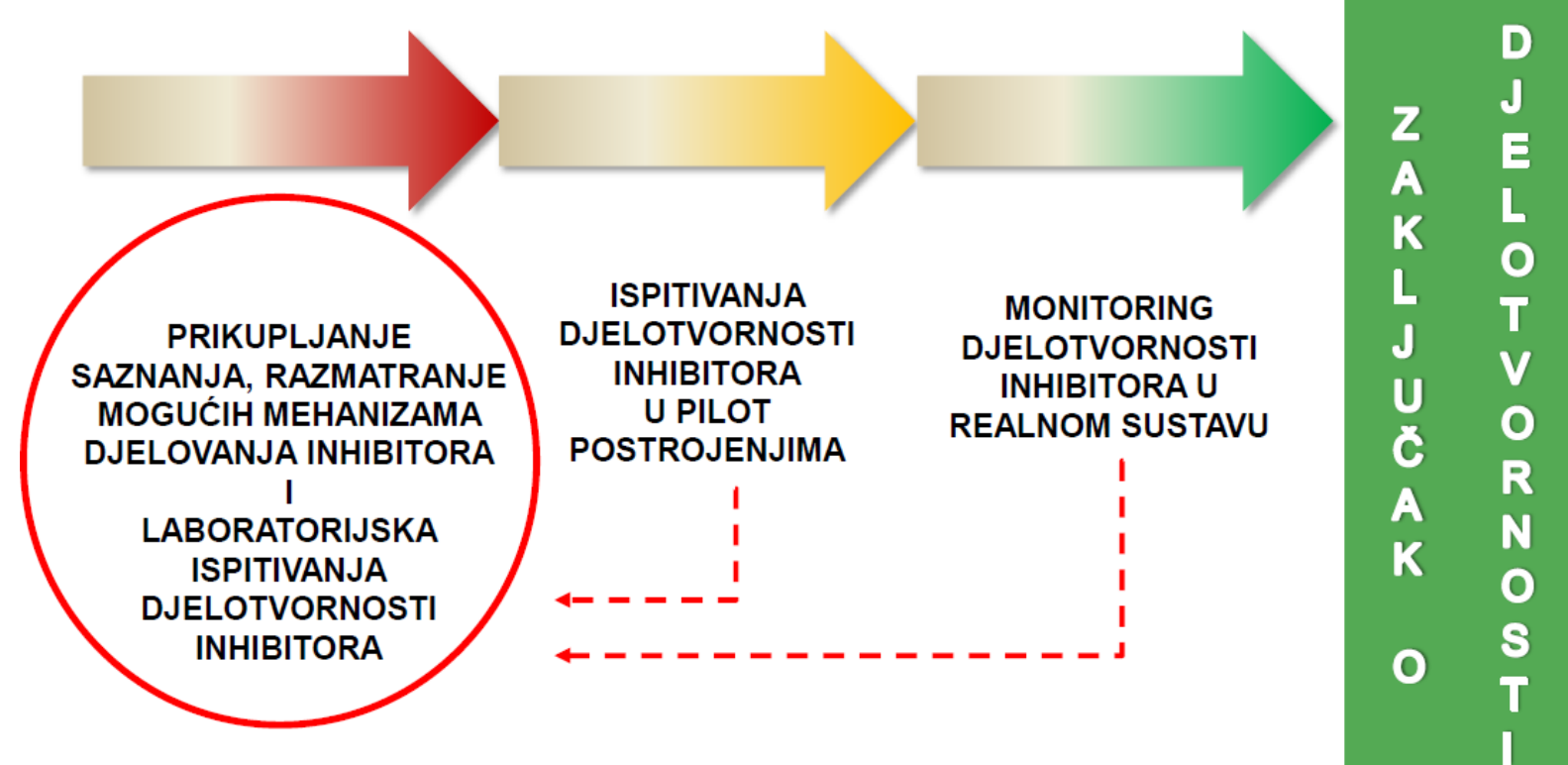
Ivana Šoić, Ines Šoljić, Duje Karaman, Sanja Martinez  
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb



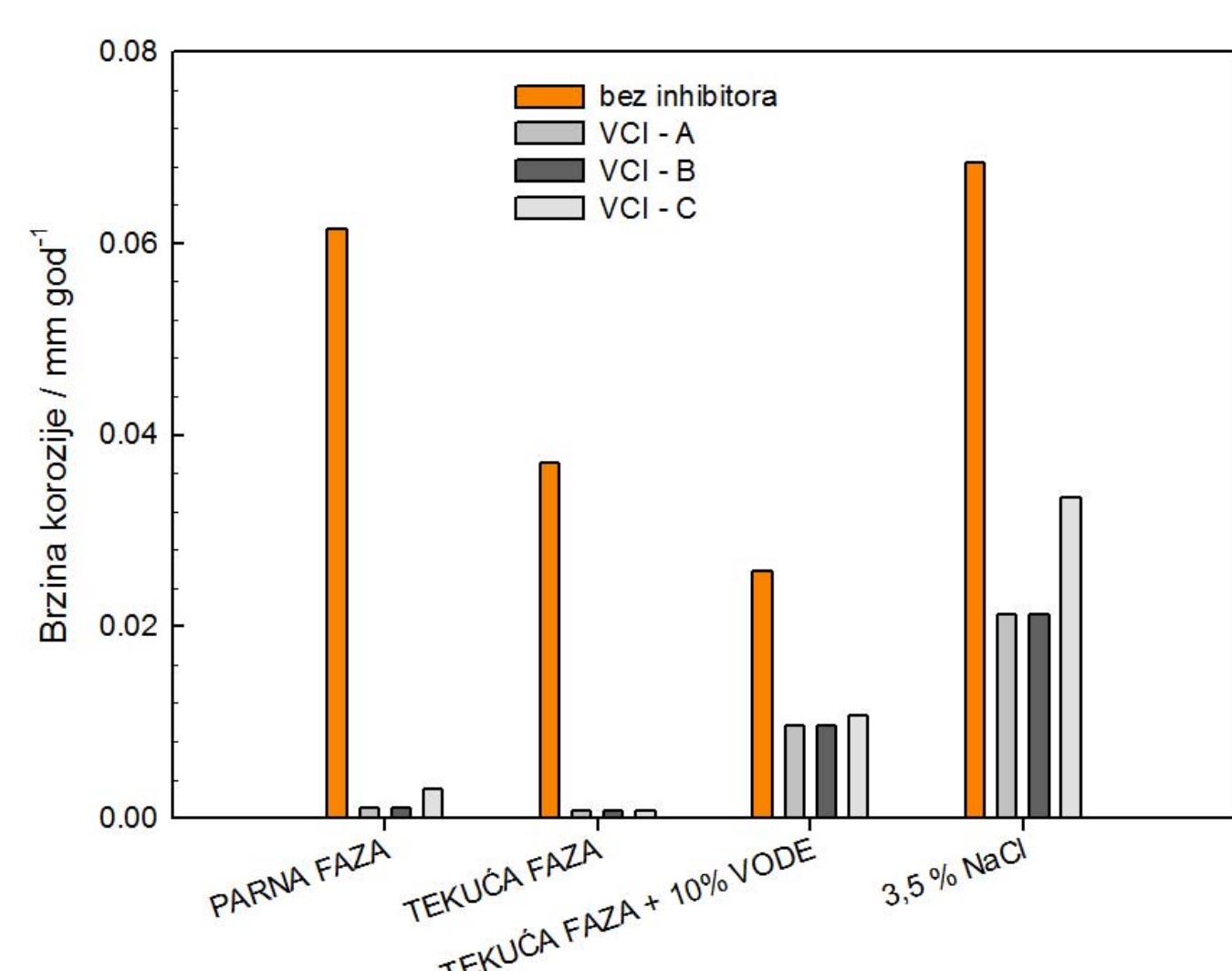
## SAŽETAK

Sirova nafta sastoji se od raznih kemijskih tvari, od kojih su većina različiti organski spojevi. Na unutrašnju koroziju transportnog naftovoda općenito utječu: udio vode u nafti, temperatura, u vodi otopljeni plinovi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{O}_2$ , u vodi otopljene mineralne tvari iz nafte, protok, vlaženje stijenke naftom ili vodom, sastav i stanje površine čelika. Zbog varijabilnih uvjeta koji vladaju u kritičnim točkama naftovoda (niske točke, slijepi odvojeci, pregibi, koljena, naslage na stijenci i sl.), ocjena djelotvornosti inhibitora u cjevovodima sa sirovom naftom, posebice onih s velikim promjerom, sporim protokom i teškom naftom, predstavlja poseban izazov. U ovom radu laboratorijskim su pokusima simulirani uvjeti u transportnom naftovodu primjenom korozivskih kupona i primjenom metode linearnog polarizacijskog otpora. S obje metode ispitivana je inhibicijska moć tri različita tekuća inhibitora. Mjerenja su provedena u nafti, nafti s 10 % vode i 3,5 % otopini NaCl. Pokusi u otopini NaCl izvedeni su u aeriranom i deaeriranom uvjetima, u mirujućem elektrolitu, te uz različite brzine miješanja elektrolita. Na osnovu ponašanja inhibitora u različitim uvjetima može se utvrditi poredak njihove djelotvornosti.

## SHEMA POTVRĐIVANJA DJELOTVORNOSTI INHIBITORA



## SIMULACIJA DOZIRANJA INHIBITORA U STAGNANTNI SUSTAV

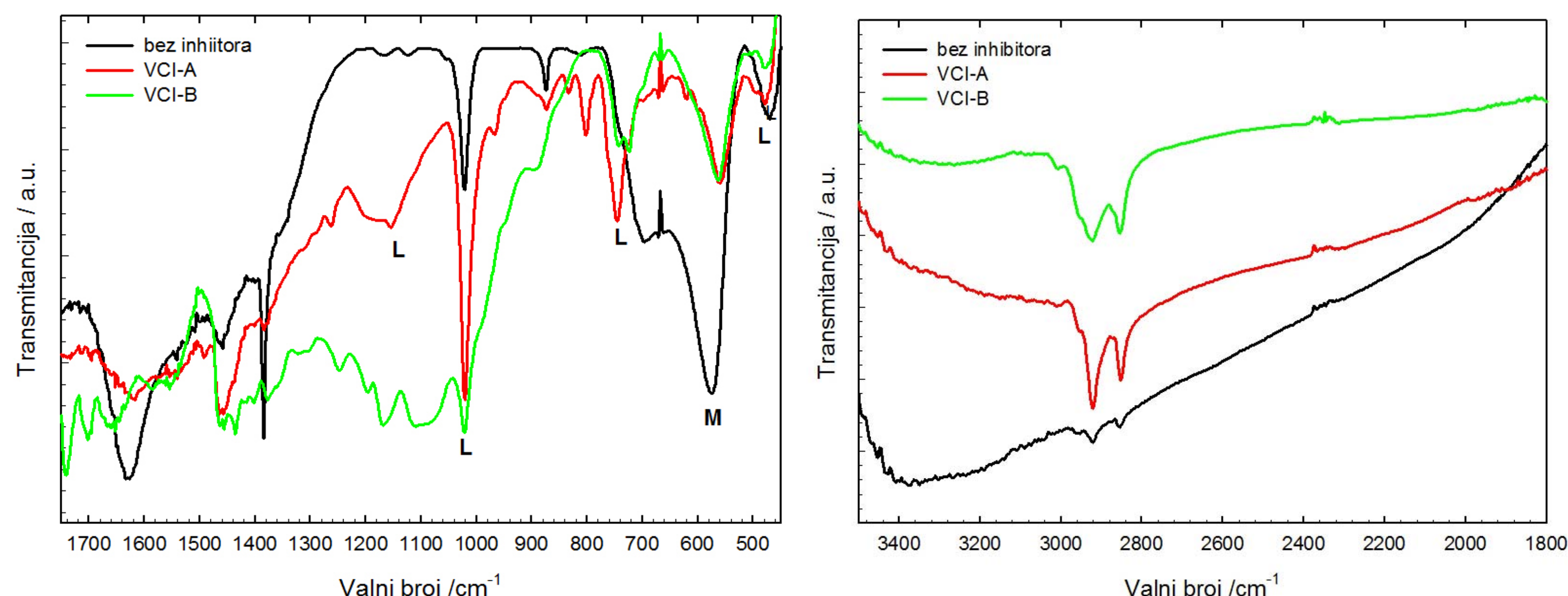


Brzina korozije bez inhibitora i s 60 ppm inhibitora dobivena metodom gubitka mase izlaganjem uzoraka u parnoj fazi iznad sirove nafte, u sirovj nafti bez dodatka i sa dodatkom 10 % vode, te u 3,5 % otopini NaCl.



Uzorci izloženi korozivskom djelovanju nafte tijekom 90 dana na sobnoj temperaturi.

## FTIR SPEKTRI KORROZIJSKIH PRODUKATA 72 SATI NAKON ADSORPCIJE INHIBITORA I PREMJEŠTANJA U 3,5 % OTOPINU NaCl MIJEŠANU MJETAŠALICOM PRI 600 RPM



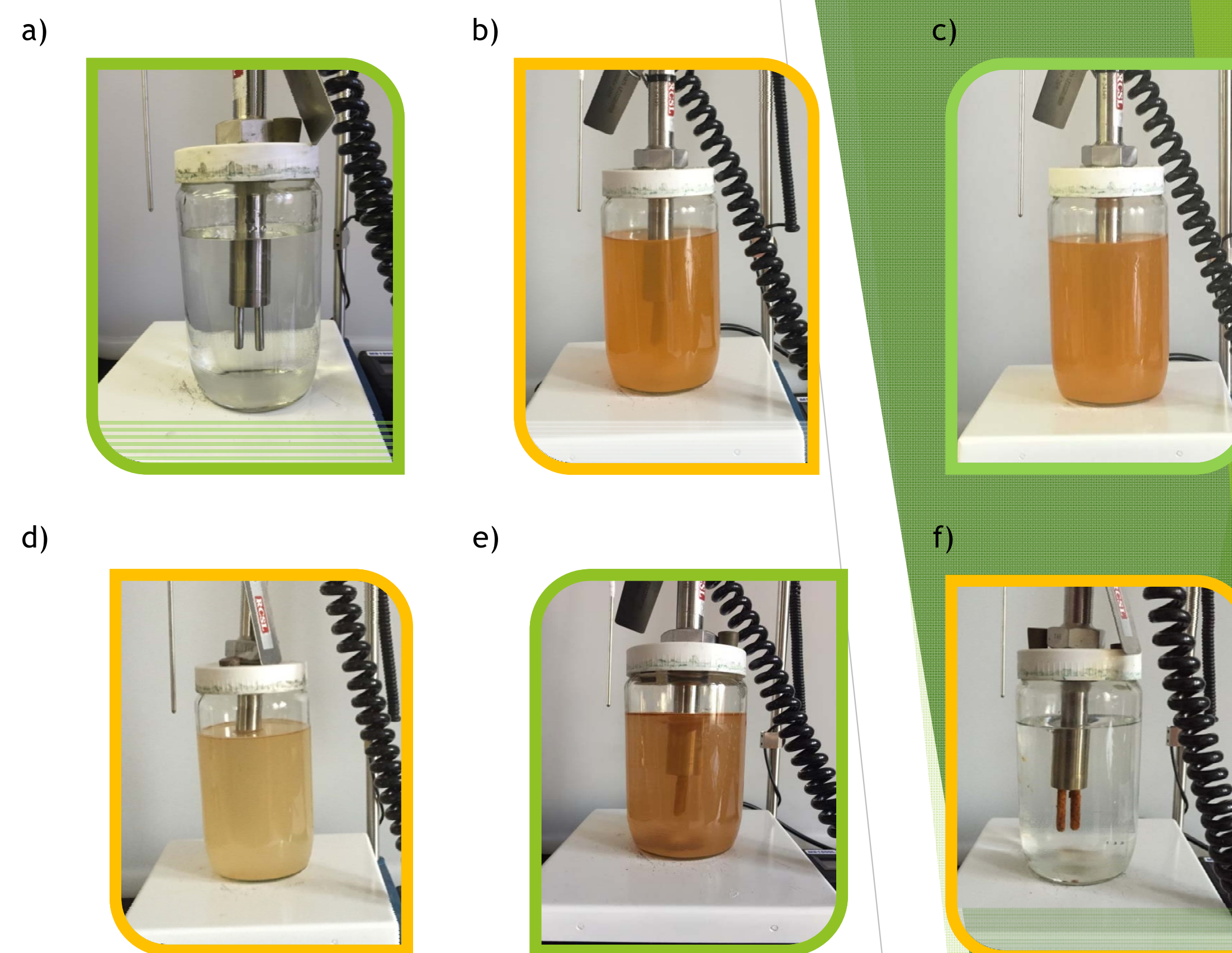
a) prisutnost lepidokrokita (L) i magnetita (M)

b) prisutnost organske tvari

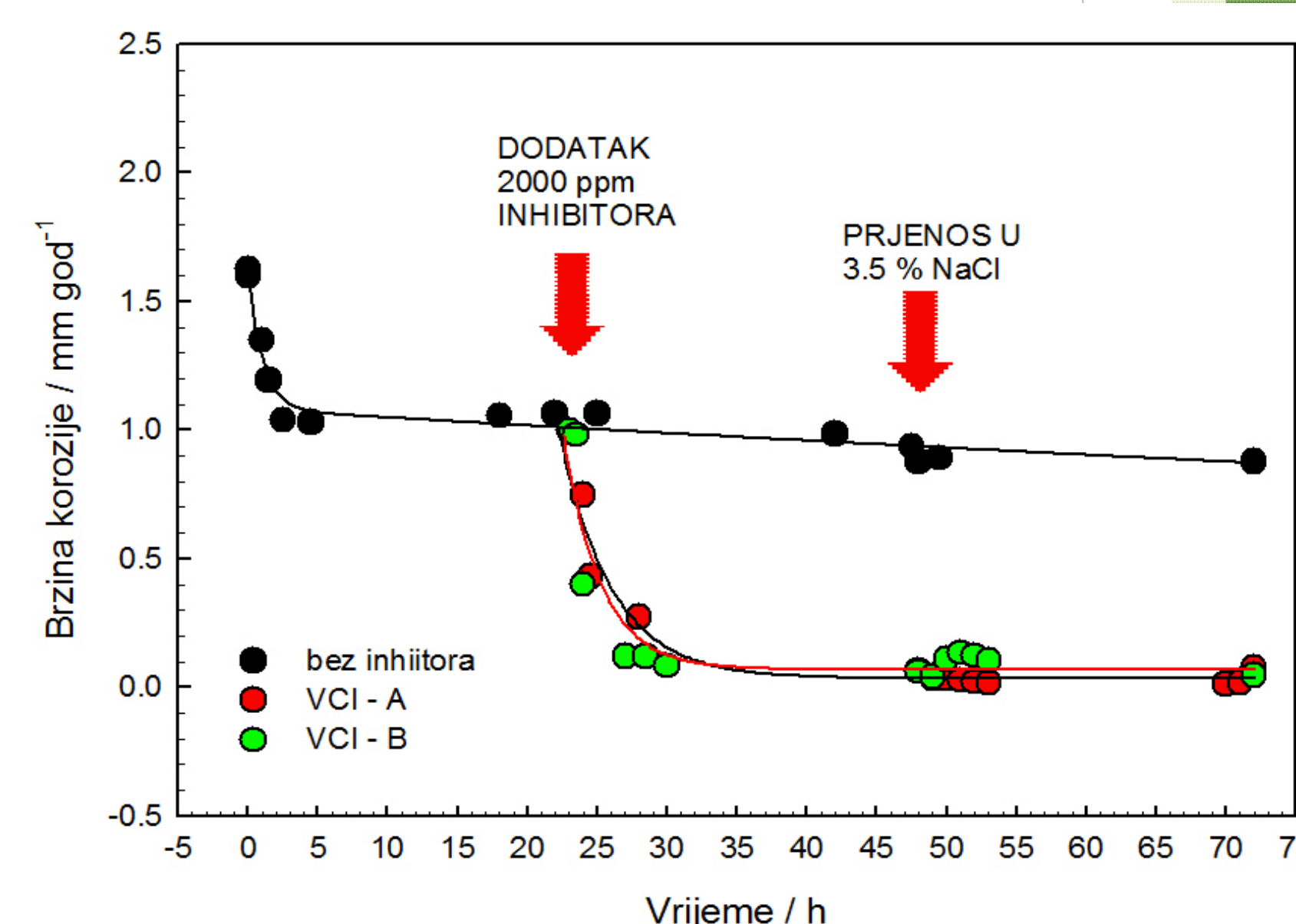


Tipični izgled čeličnih uzoraka nakon 30 dana izlaganja 3,5 % otopini NaCl: a) bez inhibitora, b) s 60 ppm inhibitora i c) s 2000 ppm inhibitora.

## SIMULACIJA ŠARŽNOG DOZIRANJA INHIBITORA U PROTOČNI SUSTAV

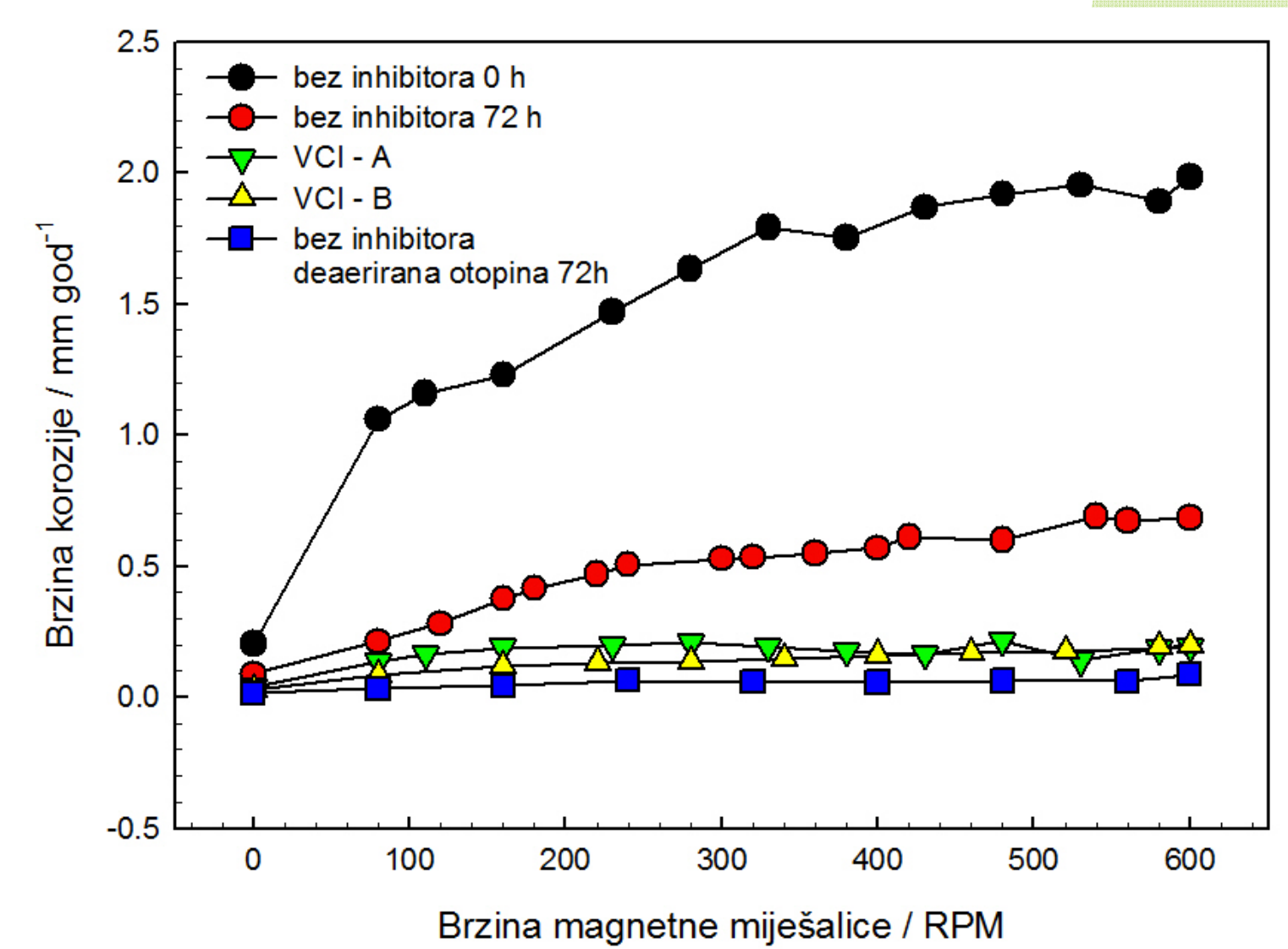


Izgled otopine u eksperimentu s LPR probom: a) neposredno nakon početka eksperimenta i b) nakon 24 sata izloženosti probe 3,5 % otopini NaCl. Slike c) i d) pokazuju LPR probu u naredna 24 sata, u otopini bez i sa dodanim inhibitorom. Slike e) i f) pokazuju konačni izgled otopine 24 sata nakon premještanja, u 3,5 % NaCl, probe koja nije bila izložena inhibitoru i probe koja je bila izložena inhibitoru.



Ovisnost brzine korozije o vremenu izloženosti LPR probe otopini miješanoj magnetnom mješalicom (600 RPM) bez dodanog inhibitora i s inhibitorima, koji su dodani nakon 24 sata izloženosti, te nakon premještanja probe u 3,5 % NaCl.

## ISPITIVANJE POSTOJANOSTI SLOJA HRDE BEZ INHIBITORA I S INHIBITOROM



Ovisnost brzine korozije o brzini vrtnje magnetne mješalice: neposredno nakon uranjanja LPR probe u aeriranu i deaeriranu otopinu bez inhibitora, nakon 72 h formiranja sloja korozivskih produkata u otopini bez inhibitora i nakon 72 sata formiranja sloja korozivskih produkata - 24 sata u otopini bez inhibitora + 48 sati u otopini s inhibitorom.

## OPAŽANJA I ZAKLJUČAK

1 Iz simulacije doziranja inhibitora u stagnantni sustav, vidljiva je njihova visoka djelotvornost u parnoj i kapljevitoj fazi nafte pri koncentraciji od 60 ppm. Djelotvornost se smanjila u kapljevitoj fazi sa 10 % vode i u 3,5 % otopini NaCl, pa je istraživanje nastavljeno šaržnim doziranjem veće količine inhibitora. Na temelju inicijalnog ispitivanja djelotvornosti u 3,5 % NaCl-u, istraživanje je nastavljeno s inhibitorima VCI-A i VCI-B. 2 Djelotvornost odabranih inhibitora potvrđena je doziranjem 2000 ppm tijekom 24 sata i potom premještanjem probe u otopinu NaCl bez inhibitora. Uspoređujući obojenje otopina izazvano korozivskim produktima 24 h nakon premještanja, vidljiva je značajna razlika između proba bez i sa adsorbiranim inhibitorom. Gotovo potpuno blokiranje korozivskog procesa na probi s adsorbiranim inhibitorom, dokazuje kemisorpciju. Graf ovisnosti brzine korozije o vremenu izloženosti pokazuje kako brzina korozije opada i stabilizira se čak i bez prisutnosti inhibitora zbog formiranja sloja korozivskih produkata. Dodatak inhibitora značajno smanjuje brzinu korozije sa  $1 \text{ mmgod}^{-1}$  na  $< 0,1 \text{ mmgod}^{-1}$ , te se takvo stanje ne mijenja premještanjem probe u 3,5 % otopinu NaCl. 3 Brzina korozije u svim ispitivanim sustavima raste s brzinom vrtnje magnetne mješalice, ali je porast puno izraženiji u sustavima bez inhibitora. 4 Izgled čeličnih pločica nakon 30 dana izlaganja ukazuje na prevladavanje magnetita (crni sloj na pločici) u sloju hrde, u sustavu bez inhibitora i lepidokrokita (narančasti sloj na pločici) u sloju hrde, u sustavima sa inhibitorima. U FTIR spektru hrde koja je bila izložena inhibitoru, najizraženije su karakteristične vrpce lepidokrokita, a vidljive su i one organskih spojeva, posebice između  $2800$  i  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na to da je inhibitor zadržan u sloju i nakon premještanja u otopinu bez inhibitora, odnosno dokazuje ireverzibilnu kemijsku adsorpciju. Inhibitori VCI-A i VCI-B namijenjeni su zaštiti čelika u kapljevitoj i parnoj fazi, u prisutnosti vode, halogenih iona i korozivnih plinova koje nalazimo u naftovodima. Rezultati istraživanja pokazuju podjednaku i visoku djelotvornost inhibitora VCI-A i VCI-B, pa daljnji izbor može biti uvjetovan ekološkim aspektima, npr. visokom biorazgradivošću i niskom toksičnošću inhibitora VCI-A. Razvijena metoda pokazala se uspješnom u laboratorijskom ocjenjivanju djelotvornosti inhibitora kao početnom koraku pri potvrđivanju djelovanja inhibitora u realnom sustavu.

Zahvaljujemo se gosp. Borsu Mikšiću i gosp. Ivanu Roganu te tvrtkama i na ustupljenim inhibitorima i savjetodavnoj podršci.