

MPTA 型原油脱金属剂对 20[#] 碳钢腐蚀性影响的研究

高辉, 朱建华

中国石油大学 化工学院, 北京 102249

摘要:采用静态密闭浸泡实验法,借鉴炼厂原油预处理过程中“一脱三注”的经验,从注水、注碱及注缓蚀剂三方面研究降低 MPTA 型脱金属剂溶液对常用 20[#]碳钢的腐蚀可能性.结果表明,目前三种方法均不能有效地控制 MPTA 型脱金属剂溶液对 20[#]碳钢的腐蚀,其中注碱和注缓蚀剂不当甚至会加剧对 20[#]碳钢的腐蚀.研究认为,可能是由于 MPTA 型脱金属剂复杂的物性及对碳钢的腐蚀机理所致.

关键词:原油;脱金属剂;腐蚀;20[#]碳钢;缓蚀剂

中图分类号:TE624.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)03-0209-04

EFFECT OF MPTA TYPE DEMETALLIZATION AGENT FOR CRUDE OILS ON CORROSION OF CARBON STEEL

GAO Hui, ZHU Jian-hua

The Faculty of Chemical Science and Engineering, China Petroleum University, Beijing 102249

Abstract: By means of static immersion test, corrosion performance of 20[#] carbon steel in solutions of MPTA type demetallization agent was studied. The so called MPTA type demetallizing agent was used for treatment of heavy oil in refineries. Results showed that addition of water, alkali or inhibitor into the MPTA solutions was not a suitable way to control the corrosion of carbon steel by MPTA. Moreover, it was found that an un-proper addition of alkali or inhibitor or even accelerated the corrosion process. Therefore, attentions should be paid on further studies of the nature of corrosion process and inhibition mechanism of inhibitors so that to realize an effective corrosion control of carbon steel in MPTA type demetallization agent containing solutions for oil processing.

Keywords: crude oil; demetallization agent; corrosivity; carbon steel; inhibitor

由于在重质原油中,金属元素含量通常较高,将会导致石油加工设备的腐蚀加剧,催化剂中毒失活以及石油焦炭分超标.为有效利用重质原油资源,需对重质原油进行脱金属预处理.目前我们开发了一种从原油中有效脱除 Ca、Mg、Fe 等金属元素的新技术,该技术利用开发的 MPTA 型高效脱金属剂,与电脱盐装置配合使用,脱金属效果显著.工业化试验结果表明,脱金属剂对原油加工过程具有积极的作用,但这种酸性脱金属剂对其储存及注入设备、管线会产生较为严重的腐蚀^[1].由于脱金属剂的储存、注入设备及管线所用材质通常均为碳钢,在不更换设备材质的前提下,为延长生产周期,降低成本,我们借鉴炼厂“一脱三注”的经验,从注水、注

碱及注缓蚀剂三个方面来研究降低 MPTA 型原油脱金属剂溶液对 20[#]碳钢腐蚀的可能性.

1 MPTA 型原油脱金属剂溶液的 pH 值测定

分别配制质量浓度为 5%、10%、20%、30%、40%、50% 和 60% 的 MPTA 型脱金属剂水溶液,在室温(18.4℃)下,测定各溶液的 pH 值并进行曲线拟合.脱金属剂溶液的 pH 值与其质量浓度的数据如表 1 所示,拟合曲线如图 1 所示.从测定结果可以看出,随 MPTA 型原油脱金属剂溶液浓度的增大,pH 值变小,且两者呈直线关系,这也间接表明了 MPTA 型原油脱金属剂水溶液为一种强电解质溶液.

Table 1 pH values of MPTA demetallization agent solutions with different mass concentrations

MPTA, mass%	5	10	20	30	40	50	60
pH	2.31	2.15	1.96	1.79	1.63	1.46	1.32

收稿日期:2006-11-17 初稿;2007-04-04 修改稿

作者简介:高辉(1982-),男,硕士研究生,研究方向为设备防腐蚀和天然气净化脱硫.

Tel:010-59068232 E-mail:gh8227@126.com

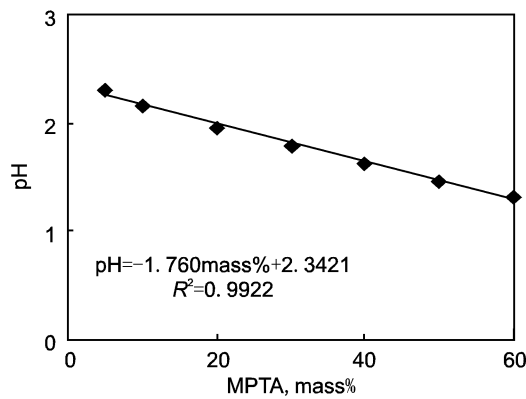


Fig. 1 pH value versus mass concentrations of MPTA demetallization agent solutions and fitting formula

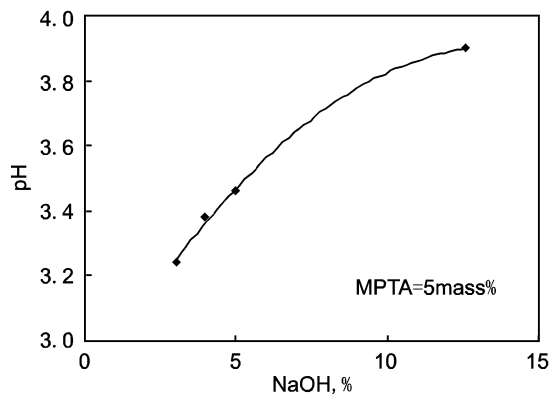


Fig. 2 pH values of solutions versus addition of NaOH and fitting formula: $\text{pH} = -56.551(\text{mass}\%)^2 + 15.619(\text{mass}\%) + 2.8296$ $R^2 = 0.9984$

2 脱金属剂水溶液 pH 值的调节

分别配制质量浓度为 5%、10% 和 20% 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液, 测量其在室温下的 pH 值; 用分析纯的 NaOH 和 25% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别将上述三种水溶液的 pH 值调至 3~4 之间. 调节后 pH 值的测定结果列于表 2 中; 质量浓度为 5% 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液, 用 NaOH 调节后的 pH 值与加入 NaOH 的质量分数关系拟合曲线如图 2 所示.

由表 2 可见, 对于不同浓度的 MPTA 型脱金属剂水溶液, 将 pH 调至大致相同的数值时, 加入 NaOH 的质量分数随脱金属剂水溶液的浓度增加而增大, 利用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节时也有类似现象; 而对相同浓度的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液, 随调节后 pH 值的增大, 加入的 NaOH 量增加. 由图 2 可以看出, 在 5 mass% MPTA 型原油脱金属剂水溶液中, NaOH 的质量分数与调节后溶液的 pH 关系曲线近似为抛物线, 并随 NaOH 质量分数增加, 曲线斜率逐渐减小, pH 值增长幅度变缓.

3 缓蚀剂的筛选

与其它防腐方法相比, 添加缓蚀剂防腐, 由于用量少, 使

Table 2 pH values of MPTA demetallization agent solutions with addition of NaOH or $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

MPTA n%	pH ₀	NaOH mass%	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mass%	pH ₁	ΔpH
4	2.32	17.3	—	4.12	1.80
4	2.32	24.8	—	4.42	2.10
5	2.25	12.6	—	3.91	1.66
5	2.34	3	—	3.24	0.90
5	2.34	4	—	3.38	1.04
5	2.34	5	—	3.46	1.12
5	2.15	3.1	—	3.15	1.00
10	2.01	8.6	—	3.60	1.59
10	1.99	14.9	—	4.07	2.08
10	2.19	2.6	—	3.15	0.96
15	1.85	3.9	—	3.20	1.35
15	1.85	5.3	—	3.39	1.54
20	1.75	17.0	—	4.10	2.35
20	1.98	2.4	—	3.14	1.16
10	2.18	—	7.92	3.37	1.19
20	1.98	—	6.06	3.20	1.22

pH₀: initial pH value; pH₁: modified pH value

用方便, 投资少, 收效快, 是本工作重点研究的内容.

筛选适宜的缓蚀剂并确定操作条件, 利用缓蚀剂对金属材质的保护作用, 抑制脱金属剂对设备材质的腐蚀, 使缓蚀剂、脱金属剂、破乳剂和电场对稠油脱金属有良好的协同作用. 在本实验中, 缓蚀剂筛选的主要原则有:

1. 对原油脱金属剂的脱金属效果不产生明显的负面作用, 因此应尽量避免选用含金属盐类的缓蚀剂; 针对脱金属剂溶液的储罐、管线和注剂泵的运行参数, 缓蚀剂的适用温度范围应在 10℃~80℃ 之间.

2. 为了对炼厂下游的生产设备和油品质量不产生明显的负面影响, 因此需从不含或低含 S、P 和 N 元素的水溶性缓蚀剂中筛选, 而且缓蚀剂应低毒、无毒和无恶臭, 不影响工作环境和操作人员的身体健康, 并有利于废液的排放.

3. 从成本考虑, 所筛选的缓蚀剂价格不应过高.

4. 缓蚀剂的性能不随时间的延长而明显下降, 特别是不能出现局部腐蚀.

4 腐蚀和缓蚀试验

4.1 实验方法与结果

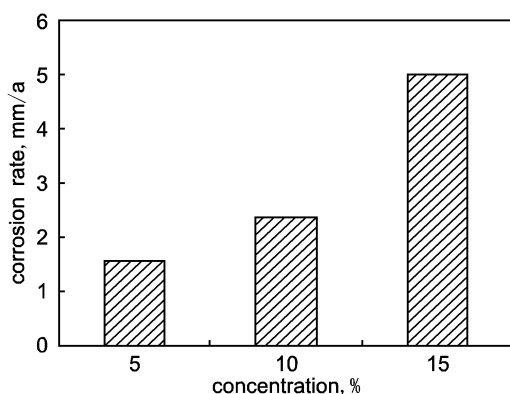
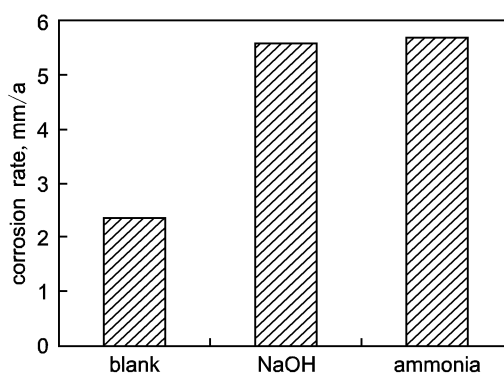
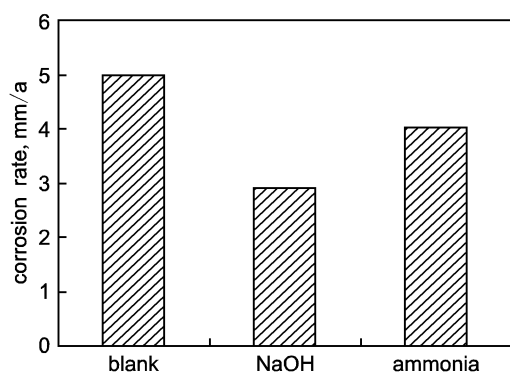
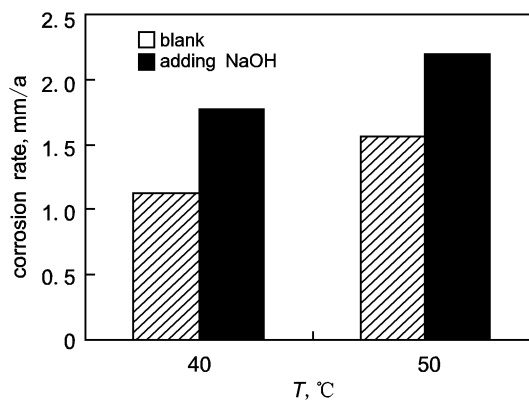
实验采用静态密闭浸泡法, 参照“ASTM G31-1995 实验室金属材料浸渍腐蚀实验标准”规定的腐蚀试验步骤进行试验, 温度选定 40℃ 和 50℃, 实验结果如表 3 所示, 耐蚀评级依据文献[2]提供的标准; 腐蚀速率随温度、浓度及 pH 调节方法的变化比较分别如图 3~图 6 所示. 缓蚀实验在 50℃ 的 10% MPTA 型原油脱金属剂水溶液中进行, 选定中国石油大学(北京)开发的一种咪唑啉类商品型缓蚀剂 IMC-96X-616^[3] 及几种试剂类缓蚀剂, 主要有: 乌洛托品^[4]、1-2 丙二醇、吐温-80^[5]、双氰胺进行缓蚀实验, 实验结果如表 4 所示. 发现加入 IMC-96X-616 咪唑啉类缓蚀剂后, 虽然抑制点蚀

Table 3 Results of corrosion test of 20[#] carbon steel by different solutions

No.	pH	T, °C	corrosive medium	corrosion rate, mm/a	corrosion resistance	corrosion resistance level	appearance
1	2.33	40	5% MPTA	1.1243	不耐蚀	8	灰白色, 轻微的点蚀, 较大坑凹
2	3.15	40	5% MPTA + NaOH	1.7711	不耐蚀	8	灰白色, 轻微的点蚀, 带状蚀坑
3	2.20	50	5% MPTA	1.5664	不耐蚀	8	灰色, 轻微的点蚀, 带状蚀坑和较大坑凹
4	3.34	50	5% MPTA + NaOH	2.1986	不耐蚀	8	灰色, 轻微的点蚀, 带状蚀坑和较大坑凹
5	2.16	50	10% MPTA	2.3620	不耐蚀	8	灰色, 较重的点蚀, 带状蚀坑和小坑凹
6	3.15	50	10% MPTA + NaOH	5.5724	不耐蚀	9	灰色, 严重的点蚀, 带状蚀坑
7	3.26	50	10% MPTA + NH ₃ · H ₂ O	5.6801	不耐蚀	9	灰色, 严重的点蚀, 带状蚀坑
8	1.92	50	20% MPTA	4.9927	不耐蚀	8	灰黑色, 严重的点蚀, 带状蚀坑
9	3.14	50	20% MPTA + NaOH	2.9049	不耐蚀	8	黑色, 严重的点蚀, 带状蚀坑
10	3.15	50	20% MPTA + NH ₃ · H ₂ O	4.0163	不耐蚀	8	黑色, 严重的点蚀, 较深的带状蚀坑

Table 4 Results of corrosion test in solutions with addition of different inhibitors

name of inhibitor	IMC - 96X - 616	hexamethylenamine	1, 2 - propylene-glycol	tween - 80	dicyandiamide
concentration	80 mg/L	0.4%	0.3%	60 mg/L	0.5%
inhibition efficiency, %	-88.9	50.0	0	36.5	89.7

Fig. 3 Contrast of corrosion rates of 20[#] carbon steel in MPTA demetallization agent solutions with different mass concentrations at 50°CFig. 4 Contrast of corrosion rates of 20[#] carbon steel after using different methods to modify the pH value of 10% MPTA demetallization agent solution at 50°CFig. 5 Corrosion rates of 20[#] carbon steel in 20% MPTA demetallization agent solution with different additions at 50°CFig. 6 Corrosion rates of 20[#] carbon steel in 5% MPTA demetallization agent solution with addition of NaOH at 40°C and 50°C

的效果较佳, 但总体腐蚀速率不仅没有下降, 反而增大了将近一倍, 缓蚀率成负值, 分析原因, 可能是由于加剂量不足, 或是咪唑啉类缓蚀剂对该体系无缓蚀作用所致; 另外在选用

的试剂类缓蚀剂中, 除双氰胺加量为 0.5 m% 时缓蚀率接近 90% 外, 其它缓蚀效果均不理想。

由图 3 和图 4 可知, 在相同温度下, 随 MPTA 型原油脱

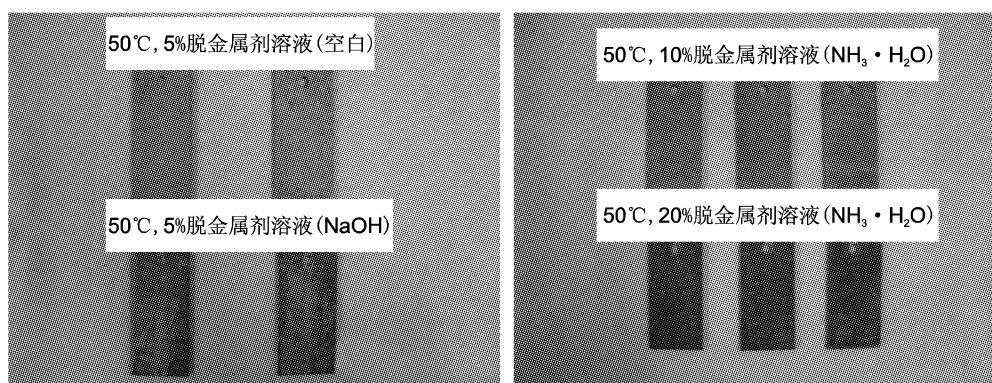


Fig. 7 Corrosion appearances of 20# carbon steel immersed in MPTA demetallization agent solutions

金属剂水溶液浓度的增大,对 20# 碳钢的腐蚀速率也随之增加;利用 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 10% MPTA 型原油脱金属剂水溶液的 pH 后,与未调节 pH 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液相比,对 20# 碳钢的腐蚀速率反而有所增大,并且用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节后的腐蚀速率更大.这与文献的研究结论,即“ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水溶液后产生 NH_4^+ , NH_4^+ 能与碳钢中的 Fe 元素形成配合物,进而促进金属的腐蚀”相吻合^[6].

由图 5 可见,利用 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 20% MPTA 型原油脱金属剂水溶液的 pH 后,对 20# 碳钢的腐蚀速率有所减小,但用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 MPTA 型原油脱金属剂水溶液的 pH 后,脱金属剂溶液对 20 号碳钢的腐蚀速率仍然较大.

由图 6 可以看出,在 5% MPTA 型原油脱金属剂水溶液中,对 20# 碳钢的腐蚀速率随温度升高而增大;在同一温度下,与未调节 pH 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液相比,用 NaOH 调节 pH 值后的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液,对 20# 碳钢的腐蚀速率仍然较大.

4.2 腐蚀形貌

20# 碳钢经 MPTA 型原油脱金属剂水溶液腐蚀试验后的宏观腐蚀形貌如图 7 所示.从图 7 中可以看出,20# 碳钢在质量浓度为 5%、10% 和 20% 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液中,均发生了严重的点蚀,试片表面广泛分布着因点蚀引起的带状腐蚀,尤其在 20% 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液中,腐蚀试片被腐蚀成黑色,腐蚀较为严重.

4.3 讨论

用 NaOH 调节 MPTA 型原油脱金属剂水溶液的 pH 值后,20# 碳钢在质量浓度为 20% 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液中,腐蚀速率小于在 10% MPTA 型原油脱金属剂水溶液中的腐蚀速率,初步判断是由于 MPTA 型原油脱金属剂与碳钢在表面发生了复杂的电化学反应,生成的产物附着在试片表面,减缓了脱金属剂对碳钢的腐蚀所致,在清洗试片时发现其表面附着一层黑色油膏状物质,也佐证了这一推断.

这种复杂的电化学反应主要是由 MPTA 型原油脱金属剂水溶液中的氧化性酸根阴离子与 H_3O^+ 两个因素共同进行参与并制约的.在氧化性酸中,金属腐蚀的阴极过程主要为氧化剂的还原过程,NaOH 的加入,使脱金属剂溶液电离产生更多的酸根阴离子,在加速腐蚀电化学反应的同时,也使反应产物附着在金属表面,降低了腐蚀速率.在 5% 和 10% 的

MPTA 型原油脱金属剂的稀溶液中加入 NaOH,将促使 MPTA 型原油脱金属剂离解出更多的酸根离子,它与 H_3O^+ 协同作用,从而加速了对 20# 碳钢的腐蚀.

5 结论

1. 随 MPTA 型原油脱金属剂水溶液浓度的增大,pH 值呈线性减小趋势;在用 NaOH 对 MPTA 型原油脱金属剂水溶液的 pH 调节时,5% 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液调节后的 pH 与加入的 NaOH 质量分数近似呈抛物线关系,且曲线的斜率随 NaOH 的质量分数增大而逐渐变小.

2. 目前电脱盐装置常用的“一脱三注”的措施并不适用于控制 MPTA 型原油脱金属剂水溶液对 20# 碳钢的腐蚀.由于 H_3O^+ 和氧化性酸根阴离子的共同制约,20# 碳钢在未调节 pH 的 MPTA 型原油脱金属剂稀水溶液中的腐蚀速率,低于用 NaOH 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 MPTA 型原油脱金属剂稀水溶液 pH 后的腐蚀速率;在 20% 的 MPTA 型原油脱金属剂浓溶液中,由于生成的产物保护了金属基体,导致其腐蚀速率小于在相应浓度时未调节 pH 的 MPTA 型原油脱金属剂水溶液对 20# 碳钢的腐蚀速率.

3. 本实验中,除双氰胺在加入量为 0.5 mass% 时缓蚀率接近 90% 外,其它类型缓蚀剂的缓蚀效果并不理想;在不影响 MPTA 型原油脱金属剂脱除稠油中金属元素效果的前提下,加入何种类型的缓蚀剂才能实现高效防腐,以及加入多大的剂量,尚待进一步研究确定.

参考文献:

- [1] 高辉,朱建华,陈素霞.原油脱金属剂对不同钢材的腐蚀性评价[J].石油化工腐蚀与防护,2006,23(3):15.
- [2] 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会.油气田腐蚀与防护技术手册[M].北京:石油工业出版社,1996.556.
- [3] 王大喜,俞英.新型咪唑啉化合物的合成及缓蚀性能测试[J].石油大学学报(自然科学版),2000,24(6):52.
- [4] 张健,杜光军,杨志弘,等.六次甲基四胺自盐酸溶液中在钢表面上的吸附[J].中南民族学院学报(自然科学版),1998,17(1):26.
- [5] 周琼花,曾爱香,朱志平.吐温-80 对碳钢在硫酸溶液中的缓蚀作用研究[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2005,2(3):89.
- [6] 张天胜.缓蚀剂[M].北京:化学工业出版社,2002.97.