

УДК 620.197.3

ВПЛИВ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ТА ГАЗОКОНДЕНСАТУ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ СТАЛІ 20 У ДЕАЕРОВАНИХ РОЗЧИНАХ НАСЕ

З. В. СЛОБОДЯН, Л. А. МАГЛАТЮК, Р. Б. КУПОВИЧ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив газоконденсату на швидкість корозії сталі 20 у деаерованому та насиченому CO_2 розчині НАСЕ. Виявлено, що з видаленням кисню шляхом продування розчину азотом за перемішування та 50°C швидкість корозії сталі знижується на 11,5% порівняно з природно аерованим розчином. Після насичення деаерованого розчину вуглекислим газом вона підвищується в 2,5 рази, а після додавання 20 vol.% газоконденсату та 20 vol.% метанолу в деаерованому розчині НАСЕ зменшується у 8,5 рази, а в насиченому CO_2 – у 8,8 рази, що забезпечує ступінь протикорозійного захисту сталі 88...89%.

Ключові слова: *середовище НАСЕ, газоконденсат, швидкість корозії.*

Надійна експлуатація обладнання під час видобутку та транспортування газу пов'язана з постійним моніторингом його корозійного стану, зокрема швидкості корозії. Паралельно з безпосередніми корозійними замірами визначають швидкість корозії зразків із експлуатованого металу в модельних середовищах за різних температурних та часових умов. Для цього найчастіше використовують розчин НАСЕ, який має слабокислу реакцію ($\text{pH} \sim 3$). Як відомо, в кислих розчинах електрохімічна корозія сталі протікає з водневою деполяризацією [1]. При $\text{pH} < 4$ дифузія кисню перестає бути лімітувальним чинником і корозію контролює швидкість виділення водню. Однак у сильно розведених та слабких кислотах кисень все-таки впливає на сумарну швидкість корозії, як вважають деякі автори, змінюючи її у розчинах НАСЕ за природної аерації на $\sim 10\%$ [2]. У реальних умовах експлуатації газонафтових родовищ постулюють відсутність кисню. У модельних випробуваннях цього досягають, витісняючи його азотом або іншим інертним газом. Не менш активним корозійним агентом є карбону (IV) оксид. Швидкість корозії сталі в розчинах, насичених CO_2 , залежить від багатьох чинників (природи і концентрації іонів у розчині, парціального тиску газу, часу насичення, вмісту кисню тощо), які інтенсифікують її, особливо в присутності кисню. Однак іноді фіксували і зниження цього параметра [3].

Не менш відчутний тут і вплив т.зв. газоконденсату – суміші рідких вуглеводнів (C_5H_{12} та вище), яка виділяється з природних газів під час експлуатації газових покладів. Він може містити бензинову або гас-газойлеву фракцію, іноді – нафтонові або ароматичні вуглеводні. Концентрація газоконденсату в пластових газах коливається від 5...10 до 500...1000 g/m^3 . Склад такого продукту вказує на потенційні інгібувальні властивості.

Мета цього дослідження – вивчити вплив розчиненого кисню, карбону (IV) оксиду та газоконденсату на швидкість корозії сталі 20 у середовищі НАСЕ без насичення сірководнем за інтенсивного перемішування та 50°C .

Матеріали та методика. Випробовували зразки зі сталі 20 (стан постачання). Для масометричних експериментів використовували диски діаметром 20 mm,

Контактна особа: З. В. СЛОБОДЯН, e-mail: maglatyuk@ipm.lviv.ua

товщиною 0,16 mm та отвором діаметром 2 mm для закріплення на скляному держаку. Поверхню зразків шліфували до шорсткості $R_a = 0,63 \mu\text{m}$, без задирирів та інших пошкод. Далі промивали ацетоном, висушували і поміщали в ексикатор з прокаленим хлористим кальцієм. Витримані в ексикаторі зразки зважували на аналітичній вазі другого класу точності, зберігали в ексикаторі і використовували в той самий день. Всі випробування виконували в розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH_3COOH), який готували на дистильованій воді без насичення H_2S . Реактиви кваліфікації чда. CH_3COOH – льодяна оцтова кислота з густиною $\rho = 1,062 \text{ g/cm}^3$.

Перед початком експериментів та після їх закінчення вимірювали pH розчинів pH-метром И-160М. Після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії візуально оцінювали характер корозійних пошкоджень. Застосовували установку, що складається з двох термотривких конічних колб з насадками, в які вмонтовані скляні держакі з підвісками для зразків. Спеціальні скляні відводи з фторопластовими насадками забезпечували подачу N_2 та CO_2 у систему і виведення надлишкових газоподібних продуктів через водяну пастку. Шліфові з'єднання гарантували герметичність системи. Повністю кисень видаляли з розчину впродовж 15...20 min, що контролювали полярографічно за відсутністю його хвилі. Швидкість корозії сталі у середовищі NACE без насичення H_2S за перемішування (500...550 rot/min) та температури 50°C визначали за природної аерації; продування N_2 ; продування N_2 та насичення CO_2 ; продування N_2 і додавання суміші 20 vol.% газового конденсату та 20 vol.% метанолу; продування N_2 , насичення CO_2 та додавання вказаної суміші.

Зразки витримували в розчині за перемішування та заданої температури впродовж 72 h. Після випробувань їх висушували і очищали від продуктів корозії згідно з ГОСТ 9.907-83. Далі витримували в ексикаторі впродовж 1 h та зважували. Швидкість корозії розраховували за формулою

$$K_m = \Delta m / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де Δm – зміна ваги зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, g; S – площа зразка, cm^2 ; τ – час його експозиції, h.

Коефіцієнт гальмування швидкості корозії визначали так:

$$\gamma = K_m / K_{ing}, \quad (2)$$

де K_m , K_{ing} – швидкості корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$.

Ступінь захисту від корозії розраховували за формулою

$$Z = K_m - K_{ing} / K_m \cdot 100 \% . \quad (3)$$

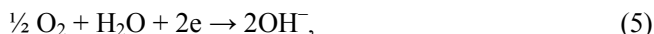
Для поляризаційних досліджень використовували потенціостат IP-Pro з програмним забезпеченням. Робочим електродом служив сталевий циліндричний зразок, запресований у фторопласт, з площею робочої поверхні $0,0254 \text{ cm}^2$. Електрод порівняння – насичений хлорсрібляний, допоміжний – платиновий. Струмкові показники швидкості корозії перераховували на масові за формулою

$$K = ikA / (nF), \quad (4)$$

де i – струм корозії, A/cm^2 ; k – коефіцієнт ($k = 1$, якщо час випробувань виражений у секундах, а площа – в cm^2); A – атомна маса металу (для заліза та сталі $A = 56$); n – валентність металу (для заліза 2 або 3); F – стала Фарадея.

Результати та обговорення. Перед початком випробувань заміряли pH середовища. Після пропускання азоту крізь розчин упродовж 20 min pH розчину практично не змінилось і становило 2,98. Після насичення деаерованого розчину вуглекислим газом незначно зсунулось у бік підкиснення і становило 2,9. У слабкокислому середовищі NACE переважальною стадією корозії є воднева деполіаризація, де кисень може бути і деполіаризатором, і інгібітором. У нашому випад-

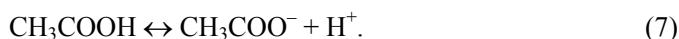
ку через його відсутність швидкість корозії сталі дещо знижується (див. таблицю і рис. 1). Зокрема, відносно її зниження становить 11,5%, що узгоджується з літературними даними [4]. Розчинений кисень може виступати не лише як деполяризатор згідно з реакцією



але й, взаємодіючи з протонами на поверхні металу за реакцією



додатково посилювати дисоціацію слабкої кислоти:



**Швидкість корозії сталі 20 (K_m) у модельному розчині NACE
($t = 50^\circ\text{C}$; динамічний режим, продування N_2 та CO_2 ; $\tau = 72 \text{ h}$)**

Середовище	Продування	$K_m \cdot 10^4$, g/(cm ² ·h)	γ	Z, %	Візуальні результати
NACE	–	5,2	–	–	Інтенсивна корозія
--/–	N_2	4,6	–	11,5	--/–
--/–	CO_2 і N_2	13,2	2,5	–	--/–
NACE + 20% газоконденсату + + 20% CH_3OH	N_2	0,54	8,5	88	Зразки без пітингів та виразок
--/–	CO_2 і N_2	1,5	8,8	89	--/–

Примітка: γ – коефіцієнт гальмування швидкості корозії.

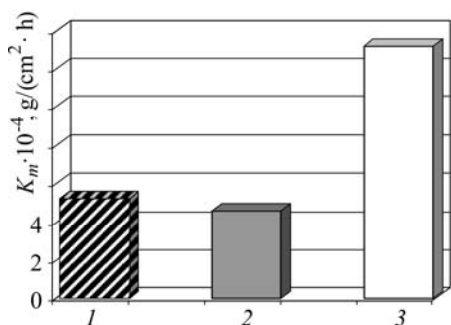


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Швидкість корозії сталі 20 у ненасиченому H_2S розчині NACE: 1 – природна аерація; 2 – продування азотом; 3 – продування N_2 та насичення CO_2 .

Fig. 1. Steel 20 corrosion rate in NACE solution without H_2S : 1 – natural aeration; 2 – nitrogen blowing; 3 – nitrogen blowing and carbon dioxide saturation.

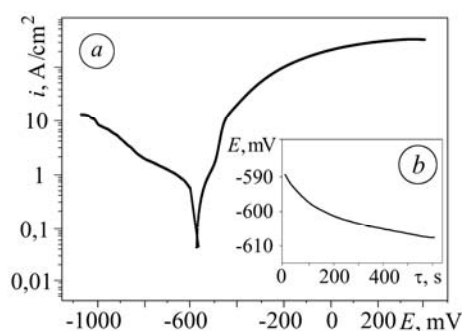


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Поляризаційна крива (a) та кінетика стаціонарного потенціалу (b) сталі 20 в розчині NACE за природної аерації ($E_{corr} = -586 \text{ mV}$, $i_{corr} = 4,41 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, константи Тафеля $b_c = 82,5 \text{ mV}$, $b_a = 31,5 \text{ mV}$).

Fig. 2. Polarization curve (a) and kinetics of stationary potential (b) of steel 20 in NACE solution under natural aeration ($E_{corr} = -586 \text{ mV}$, $i_{corr} = 4.41 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, Tafel constant $b_c = 82.5 \text{ mV}$, $b_a = 31.5 \text{ mV}$).

Його участь у корозійному процесі сталі у розчині NACE підтверджують поляризаційні дослідження. Зокрема, катодна крива має чітку ділянку граничного дифузійного струму, характерну для кисневої деполяризації (рис. 2). Компроміс-

ний потенціал становить -586 mV, що є близьким до такого ж для цієї сталі в нейтральних середовищах $(-532...567)$ mV. Струмовий показник швидкості корозії $4,41 \cdot 10^{-5}$ A/cm², перерахований на масовий, задовільно узгоджується зі швидкостями, отриманими ваговим методом за умови окиснення заліза до Fe²⁺ ($4,7 \cdot 10^{-4}$ супроти $5,2 \cdot 10^{-4}$ g/(cm²·h)).

Швидкість корозії в заздалегідь деаерованому розчині, насиченому CO₂, в 2,9 рази вища, ніж без насичення, і в 2,5 рази вища, ніж в недеаерованому (див. таблицю). Це пов'язано із присутністю в розчині малодисоційованих молекул карбонатної кислоти H₂CO₃, які стають додатковим джерелом поповнення протонів – активного деполіаризатора:



Зі збільшенням вмісту CO₂ підвищується концентрація карбонатної кислоти



і, відповідно, додатково – швидкість корозії.

У нашому випадку швидкість корозії в перерахунку на глибинний показник становить 14 mm/year, що відповідає цілковитій відсутності корозійної тривкості сталі 20 у середовищі NACE, насиченому CO₂ (див. рис. 1). Поверхня зразків після експозиції в CO₂-вмісному розчині вкрита глибокими пітингами, які частково зливаються у виразки (рис. 3). Порівняно зі зразками, експонованими в природно аерованому розчині, продукти корозії щільніші та важче видаляються з поверхні.

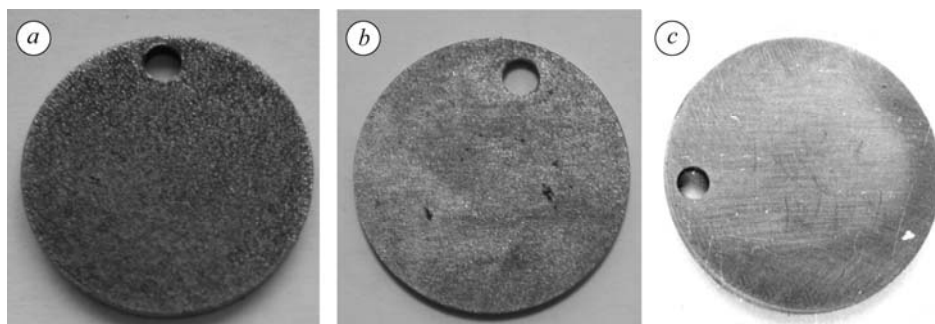


Рис. 3. Вигляд поверхні зразків після експозиції в розчині NACE: *a* – за природної аерації; *b* – в деаерованому та насиченому CO₂; *c* – деаерованому та насиченому CO₂ з додаванням суміші 20 vol.% газоконденсату і 20 vol.% метанолу.

Fig. 3. Appearance of specimens surface after exposition in NACE solution: *a* – under natural aeration; *b* – deaeration and carbon dioxide saturation; *c* – deaeration, carbon dioxide saturation with addition of 20 vol.% gas condensate and 20 vol.% methanol mixture.

Суміш, що містить 20 vol.% газоконденсату та 20 vol.% метанолу, під час інтенсивного перемішування утворює емульсію, яка, відстоюючись, розшаровується. Швидкість корозії сталі в деаерованому розчині NACE з додатком суміші газоконденсату і метанолу за перемішування знижується до $0,54 \cdot 10^{-4}$ g/(cm²·h). Коefіцієнт її гальмування 8,5, а ступінь захисту сягає 88% (див. таблицю і рис. 4). Таким чином, у динамічних умовах ця суміш виявляє задовільні інгібувальні властивості, сумірні із захисними ефектами деяких інгібіторів корозії [5]. З її додаванням в насичений CO₂ деаерований розчин NACE швидкість корозії сталі знижується в 8,8 рази. Ступінь захисту тут 89%.

На поверхні зразків після експозиції в цих розчинах відсутні пітинги та виразки, однак, після очищення вони темніють, що свідчить про деяку активацію поверхні (рис. 3c). Отже, суміш газоконденсату та метанолу як в деаерованому розчині NACE, так і в насиченому CO₂ навіть за інтенсивного перемішування та підвищених температур виявляє задовільні захисні властивості.

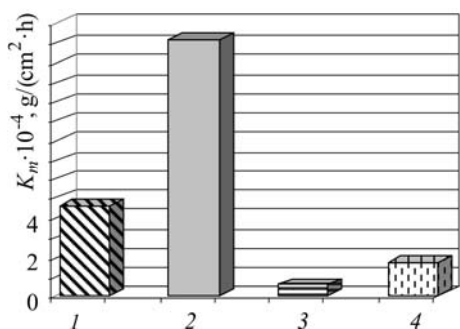


Рис. 4. Швидкість корозії сталі 20 у розчині NACE за перемішування та температури 50°C: 1 – продування азотом; 2 – те саме та насичення CO₂; 3 – те саме та додавання суміші 20 vol.% газоконденсату і 20 vol.% метанолу; 4 – те саме, насичення CO₂ та додавання вказаної суміші.

Fig. 4. Steel 20 corrosion rate in NACE solution under mixing and at temperature 50°C: 1 – nitrogen blowing; 2 – nitrogen blowing and carbon dioxide saturation; 3 – nitrogen blowing with addition of 20 vol.% gas condensate and 20 vol.% methanol mixing; 4 – nitrogen blowing, carbon dioxide saturation with addition of the indicated mixture.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що швидкість корозії сталі 20 в деаерованому розчині NACE (продування азотом) за перемішування та температури 50°C знижується на 11,5% порівняно з природно аерованим розчином. Участь кисню в корозійному процесі підтверджують поляризаційні дослідження. Після насичення розчину CO₂ швидкість корозії збільшується в 2,5 рази. Виявлено, що в деаерованому розчині NACE з додатком 20 vol.% газоконденсату та 20 vol.% метанолу вона знижується у 8,5 рази, що забезпечує захист від корозії 88%. Додаткове насичення розчину CO₂ практично не змінює ефективності цієї суміші: коефіцієнт гальмування становить 8,8 рази, а ступінь захисту 89%.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние газоконденсата на скорость коррозии стали 20 в деаэрированном и насыщенном CO₂ растворе NACE. Выявлено, что после удаления кислорода продувкой раствора азотом при перемешивании и температуре 50°C она снижается на 11,5% в сравнении с естественно аэрированным раствором. С насыщением деаэрированного раствора углекислым газом повышается в 2,5 раза. После добавки смеси 20 vol.% газоконденсата и 20 vol.% метанола в деаэрированном растворе NACE она снижается в 8,5 раза, а в насыщенном CO₂ – в 8,8 раза, что обеспечивает степень противокоррозионной защиты стали на уровне 88...89%.

SUMMARY. The influence of gas condensate on steel 20 corrosion rate in deaerated and carbon dioxide saturated NACE solution was investigated. It was shown that oxygen elimination by nitrogen blowing of NACE solution decreases the steel 20 corrosion rate under mixing and at temperature 50°C by 11.5% in comparison with natural aerated NACE solution. Carbon dioxide saturation of deaerated NACE solution increases the corrosion rate in 2.5 times. Addition of 20 vol.% gas condensate and 20 vol.% methanol mixture decreases the steel 20 corrosion rate in deaerated NACE solution in 8.5 times and in saturated carbon dioxide in 8.8 times providing corrosion protection degree on the level 88...89%.

1. Антонов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. – 518 с.
2. Моисеева Л. С., Кузнецов Ю. И. Ингибирование углекислотной коррозии нефтепромыслового оборудования // Защита металлов – 1996. – 32, № 6. – С. 565–572.
3. Videm K. and Koren A. M. Corrosion, passivity and pitting of carbon steel in aqueous solution of HCO₃⁻, CO₂ and Cl⁻ // Corrosion. – 1993. – 49, № 9. – P. 746–754.
4. Effect of solution composition and electrochemical potential in stress corrosion cracking of X-52 pipeline steel / R. B. Rebak, Z. Xia, R. Safruddin, Z. Szklarska-Smialowska // Ibid. – 1996. – 52, № 5. – P. 396–405.
5. Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів / Г. М. Никифорчин, С. Г. Поляков, В. А. Черватюк та ін. // Механіка руйнування та міцність матеріалів. – 2009. – 11. – 499 с.

Одержано 28.01.2012