

І. М. Антощак, В. І. Воробель, Ю. М. Коваль

ВПЛИВ АГРЕСИВНОСТІ СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩ НА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ 20

Досліджено корозійну поведінку сталі 20 в хлоридно-сірководневих розчинах. Показано, що збільшення у водних розчинах концентрації сульфідів з 0,1 до 0,3 моль/л призводить до зростання більш ніж на порядок анодного граничного струму, тоді, як граничний катодний струм та швидкість корозії практично не змінюються. Встановлено, що витримка сталі 20 в сульфідвмісних середовищах призводить до зниження ефективності катодних процесів порівняно із хлоридвмісними, що свідчить про гальмування реакції виділення водню продуктами корозії.

Вступ

Останніми роками інтенсивно розвивається видобуток нафти та газу на шельфі Чорного моря, для чого створюються дороге унікальне обладнання [1]. Специфіка експлуатації металоконструкцій в Чорному морі полягає в значній агресивності морського середовища та в наявності в придонному та глибоководному шарах сірководню, що сприяє зростанню швидкості корозії в 1,5–3 рази [2, 3]. Таким чином морська техніка зазнає дії корозії двох типів: в поверхневій зоні – за участю кисню, а в глибоководних та придонних зонах – сірководневої. Остання протікає з виділенням водню і призводить до суттєвого окрихчення металу та його розтріскування. Швидкість корозії в цих зонах сильно відрізняється: від 0,37 до 4,5 г/м²·год [1]. Ситуація ускладнюється дією статичних та циклічних навантажень (залишкові зварні напруження, удари хвиль, циклічні навантаження від роботи обладнання тощо), які викликають зародження та розвиток тріщин і можуть призвести до прискореного руйнування обладнання [4].

За результатами аналізу, приведеними в роботі [5] серед аварій трубопроводів на шельфах морів 23,5 % – це аварії, які пов'язані з корозією.

За оцінками спеціалістів [6], потенційні вуглеводневі запаси Чорного та Азовського морів – 1,5 млрд. тонн або 1,5 трлн. м³. У газовому еквіваленті це 30 % усіх енергетичних запасів України. З цих ресурсів видобуто менше 4 %, в той час як на материковій частині – 67 %. Шельфовий видобуток не перевищує 3 % від розвіданих запасів.

Впродовж найближчих 4-х років Україна може збільшити об'єми видобутку газу з Чорноморського шельфу до 8 млрд. м³. Таким чином, загальний видобуток складатиме близько 28 млрд. м³.

Україна також має в своєму розпорядженні величезні поклади сірководню, який є горючим газом і може бути джерелом енергії. Особливістю Чорного моря є наявність в ньому, починаючи із глибини 50м, розчинного сірководню, який глибше 200 метрів повністю витісняє кисень. Один з проектів використання чорноморських запасів сірководню був запропонований ще у 1979 році. Згідно нього, щорічно можна виділяти 250 млн. тонн сірководню для переробки і подальшого спалювання з отриманням дрібнодисперсної сірки без шкоди для екосистеми, оскільки він є поновлюваним джерелом, а зараз, в зв'язку з постійним зростанням його концентрації – сірководень є проблемою Чорного моря, і відповідно, України. Орієнтовні запаси сірководню складають 1012–1013 м³. Концентрація його ближче до поверхні складає близько 0,04–0,16 мл/л, а нижче 1000м – сягає 6 мл/л. В енергетичному відношенні (за теплою згорання) 1м³ сірководню еквівалентний 1,49м³ побутового газу [7]. У національних масштабах будівництво

станцій з переробки сірководню може стати вигідним і безпечним способом послаблення енергозалежності України. Будівництво таких станцій обходиться у декілька разів дешевше за будівництво АЕС, швидко окупається, і призводить до скорочення собівартості електроенергії приблизно у 8 разів.

Згідно стандартів, які регламентують вимоги дослідження у сталей сірководневих середовищах, опірність корозійно-механічному руйнуванню визначають в розчині NACE (5 % NaCl + 0,5 % CH₃COOH, насичення H₂S, за температури 24±3 °C) який є сильно агресивним. Проте такі стандарти призводять до завищених вимог, оскільки середовище на Чорноморському шельфі не є настільки агресивне. Солоність води коливається від 1,3 до 1,8 %, а концентрація сірководню, у зв'язку з незначною глибиною української частини шельфу є невеликою.

Тому вивчення впливу сірководневих середовищ різної агресивності на процеси зародження та розвитку корозійно-механічних тріщин є актуальним для оцінки їх роботоздатності в експлуатаційних умовах газонафтовидобувної та нафтопереробної промисловості України та розроблення методів їх захисту.

Методика експерименту

Досліджували поведінку сталі 20 в середовищах з різною концентрацією хлоридів та сульфідів.

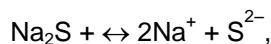
Для корозійно-електрохімічних досліджень в сірководневих і сульфідвмісних середовищах є можливим використання Na₂S замість H₂S, що обґрунтовується наступним чином.

При розчиненні в воді сірководень дисоціює:

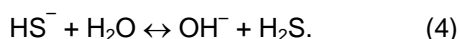
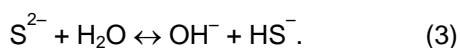


Константи дисоціації мають значення $K_{d1}=10^{-7}$, $K_{d2}=10^{-11}$ відповідно.

Натомість сульфід натрію, як сіль утворена слабкою кислотою та сильною основою, при розчиненні повністю дисоціює



після чого сульфід-іон в водному розчині гідролізує:



Відповідні константи гідролізу мають значення $K_{r1}=10^{-7}$, $K_{r2}=10^{-3}$.

Як показують нескладні розрахунки, концентрації H₂S, HS⁻ та S²⁻ в розчині залежать лише від pH та концентрації розчинених H₂S ($c_{\text{H}_2\text{S}}$) або Na₂S ($c_{\text{Na}_2\text{S}}$).

Тобто за однакових значень pH та $c_{\text{H}_2\text{S}}$ або $c_{\text{Na}_2\text{S}}$ ці концентрації будуть однаковими, незалежно від того, що розчиняли Na₂S чи H₂S. Проте використання сульфиду натрію має ту перевагу, що можна отримати розчин з наперед заданою концентрацією сульфідів, чого неможливо зробити під час розчинення сірководню.

Для встановлення характеру впливу концентрації сульфідів на протікання катодних та анодних процесів знімали поляризаційні криві в 0,1 та 0,3 М розчинах

сульфіду натрію (рис. 1).

Дослідження проводили за такою методикою. Зразок витримували в робочому розчині до стабілізації потенціалу. Після цього включали катодну розгортку потенціалу і знімали катодну вітку поляризаційної кривої до ~ -1700 мВ, включали реверс розгортки і знімали повну поляризаційну криву до граничних анодних струмів. Потім зразок зачищали, витримували в робочому розчині до стабілізації потенціалу і, включивши анодну розгортку потенціалу, знімали анодну вітку поляризаційної кривої.

Основні результати та їх обговорення

Як видно з рис. 1, різниця в ході поляризаційних кривих, за різних концентрацій сульфідів натрію незначна. Помітною вона є лише близько та за граничних катодних і анодних струмів.

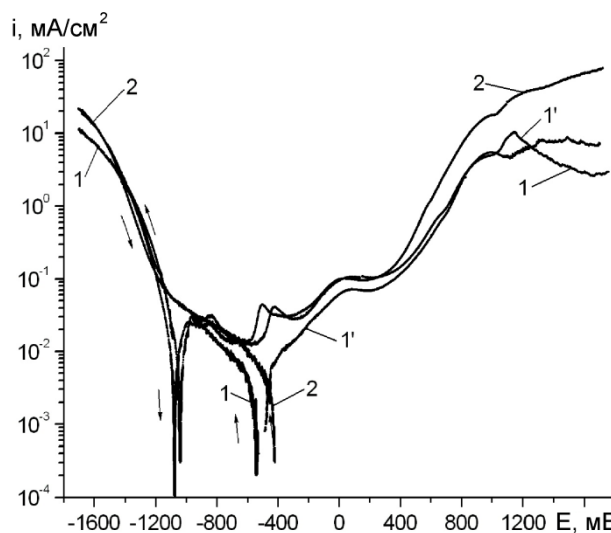


Рис. 1. Поляризаційні залежності сталі 20 в 0,1 (1 і 1') та 0,3 М (2) розчині Na_2S . 1' – анодна вітка поляризаційної залежності знята від стабілізованого потенціалу.

Потенціал переходу струму через нуль після реверсу зміщується на ~ 550 мВ ($c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,1$ М) та ~ 700 мВ ($c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,3$ М). Тобто поверхня електроду після катодних струмів занає змін. Для в'яснення природи цих змін знімали поляризаційні залежності сталі 20 в дистильованій воді (рис. 2) та 3 %-му розчині хлориду натрію з різною підготовкою поверхні (рис. 3). В першому випадку (криві 1 на рис. 2 та 3) зразок зачищали, витримували в дистильованій воді або в 3 %-му розчині NaCl до стабілізації потенціалу і подавали катодну розгортку. Після досягнення граничних катодних струмів включали реверс потенціалу і знімали поляризаційні залежності до граничних анодних струмів.

В другому випадку (криві 2 на рис. 2 та 3) зразок зачищали, витримували в 0,3 молярному розчині Na_2S протягом доби і знімали поляризаційні залежності в дистильованій воді або в 3 %-му розчині NaCl , як і в попередньому випадку.

На поверхні зразка, який витримували в розчині сульфідів натрію на поверхні зразка утворюється плівка FeS .

У всіх зазначених вище випадках поляризаційні залежності знімали в розчинах, в яких були відсутні сульфідні. В даному випадку частковим розчиненням

сульфіду заліза можна знехтувати, оскільки його добуток розчинності є малим ($DP_{FeS}=3,7 \cdot 10^{-19}$), тобто концентрація сульфідів буде меншою за $6,1 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

З рис. 2 та 3 видно, що після витримки зразка в 0,3 М розчині Na_2S граничні катодні струми дещо зменшуються, що очевидно пов'язано з частковим заповненням поверхні електроду сульфідом заліза, який перешкоджає розряду іонів водню, водночас стимулюючи його наводнення. Це може відбуватися за рахунок того, що частки FeS , зокрема S^{2-} , які знаходяться на поверхні, притягуючи атоми водню заважають їх поверхневій дифузії і, як наслідок, – відводу за механізмом молізації.

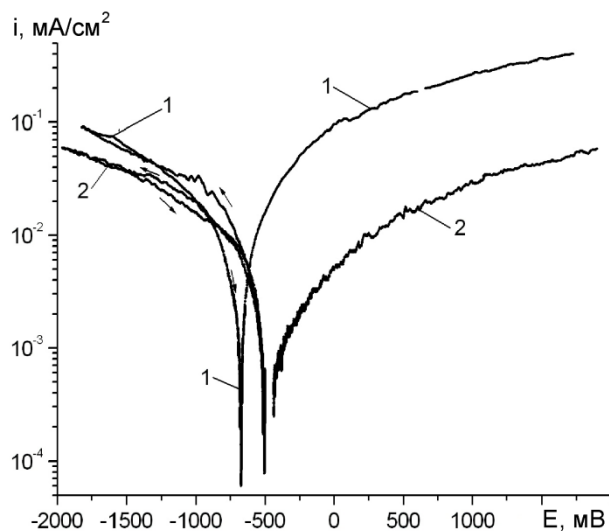


Рис. 2. Поляризаційні залежності сталі 20 в дистильованій воді.
1 – після стабілізації потенціалу в дистильованій воді; 2 – після витримки протягом доби в 0,3 М розчині Na_2S

Анодні граничні струми після витримки в воді на порядок вищі, ніж після витримки в розчині сульфиду натрію. В хлоридвмісних середовищах анодні граничні струми в обох випадках однакові і на кілька порядків вищі, ніж в дистильованій воді, що пояснюється впливом хлорид-іонів.

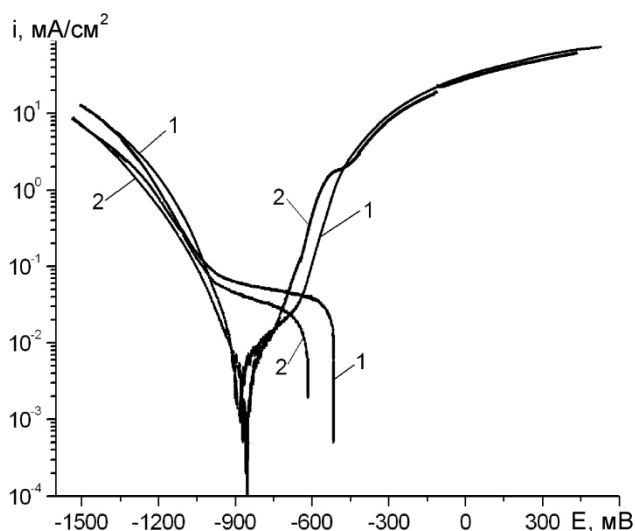


Рис. 3. Поляризаційні залежності сталі 20 в 3 %-му розчині NaCl.
1 – після стабілізації потенціалу в 3 %-му розчині NaCl;
2 – після витримки протягом доби в 0,3 М розчині Na₂S

Перегин на кривій 2 (рис. 3) в районі -500 – -550 мВ приблизно співпадає з піком на кривих 1 і 2 на рис. 1. Це означає, що дана хвиля відповідає реакції, яка пов'язана з наявністю поверхні сталі FeS.

Наявність двох піків на кривих 1 і 2 на рис. 3.1 районі -750 – -950 мВ вказує на можливість протікання електрохімічних реакцій за потенціалів, які зміщені в бік від'ємніший за компромісний потенціал [8].

Враховуючи наявність одного перетину в цій же області потенціалів на кривих 1 та 2 на рис. 3 можна зробити висновок, що один з цих піків відповідає реакції, в якій не приймають участь сульфідів, а інший – пов'язаний з наявністю в розчині сульфідів, незалежно від їх наявності на поверхні сталі.

Висновки

- Встановлено, що збільшення у водних розчинах концентрації сульфідів з 0,1 до 0,3 моль/л призводить до зростання більш ніж на порядок анодного граничного струму, тоді, як граничний катодний струм та швидкість корозії практично не змінюються.
- Встановлено, що витримка сталі 20 в сульфідвмісних середовищах призводить до зниження ефективності катодних та анодних процесів порівняно із хлоридвмісними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Рыбалов И. И. Защита от коррозии нефтегазодобывающего оборудования в бассейне Черного моря / И. И. Рыбалов, О. Ю. Ожиганов // Вестник СевастопГТУ. – 2002. – Вып. 38 : Механика, энергетика, экология. : Кораблестроение. – С. 80-84.
2. Зобачев Ю. Е. Защита судов от коррозии и обрастания / Ю. Е. Зобачев, Э. В. Саминская. – М. : Транспорт, 1984. – 175 с.
3. Саакинян Л. С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Л. С. Саакинян, А. П. Ефремов. – М. : Недра, 1982. – 228 с.

4. Похмурський В. Вплив умов навантаження на опірність конструкційних сталей корозійно-механічному руйнуванню в сірководнево-місних розчинах / В. Похмурський, М. Хома, Г. Круцан, М. Чучман // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій ; під заг. ред. В. В. Панасюка. – Л., 2009. – С. 765–770.
5. Иванцов О. М. Высоконадежный трубопроводный транспорт // Трубопроводный транспорт (теория и практика). – 2006. – №4. – С. 14–22.
6. Михайлюк О. Видобуток енергоносіїв на шельфі Чорного та Азовського морів – Режим доступу: http://old.niss.gov.ua/book/Odesfilya/st_myh.htm
7. Эколого-энергетический проект по снижению уровня сероводородного загрязнения Черного моря / В. В. Вишневецкий, М. В. Лапа [и др.] // Проблемы повышения эффективности электромеханических преобразователей в электроэнергетических системах : материалы конф. / М-во образования и науки Украины, Севастоп. нац. техн. ун-т. – Севастополь, 2009. – С. 14–17.
8. Зарцын И. Д. Растворение низкоуглеродистой стали при катодной поляризации в кислых нитратных средах / И. Д. Зарцын, Д. О. Федяни // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 3, – С. 301-306.