

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Г.Р. Державина

ВЕСТНИК Тамбовского Университета

Том 4, вып. 2, 1999

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

ента потенциала и соответственно зон преимущественного разрушения: при $C < 0,05$ моль/л - это наиболее холодные, при $C \geq 0,10$ моль/л - наиболее нагретые участки. Последнее предполагает возможность существования определенной степени минерализации карбонатной воды, при которой поверхность железа с тангенциальным градиентом температуры полностью защищена от термогальванической коррозии. Как показали эксперименты, такая ситуация реализуется в растворе гидрокарбоната натрия с концентрацией 0,07 моль/л.

Эти данные коррелируют с результатами исследования коррозии железа в условиях теплопередачи от твердой фазы к жидкости (нормальный градиент температуры), согласно которым «защитная» концентрация гидрокарбоната натрия 0,07 моль/л является граничной. В водах меньшей степени минерализации при комнатной температуре железо активно растворяется, и переход к жесткому термическому режиму интенсифицирует этот процесс, особенно значительно при термодинамическом состоянии фазовой границы металл / вода. При концентрации соли больше 0,07 моль/л, где железо при комнатной температуре пассивно, отмечены противоположные эффекты: рост температуры замедляет, а тепловой поток ускоряет процесс частичной активации поверхности металла. Введение в воды высокой степени минерализации активирующих добавок в виде хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов имеет неоднозначные последствия, как при комнатной температуре, так и в жестких термических условиях. В присутствии сульфат- и хлорид-ионов развивается питтинговая коррозия, особенно резко проявляющаяся в последнем случае. Рост температуры снижает питтингоустойчивость металла, увеличивая интенсивность локальных поражений, в то время как режим теплопередачи, структурируя защитную пленку, приводит к возникновению множественных неглубоких питтингов. Нитрат-ионы преимущественно усиливают активное растворение железа за счет взаимодействия с веществом защитной пленки и тем значительно, чем выше температура. Условия теплопередачи, напротив, обеспечивают переход металла в более устойчивое квазипассивное состояние.

Совершенно иначе ведет себя в изученных карбонатных водах медь: единственная общая закономерность в этом случае связана с существованием граничной концентрации гидрокарбоната натрия (составляющей при комнатной температуре 0,07 моль/л), которая определяет переход от локальной коррозии к устойчивому пассивному состоянию. В то же время в отличие от железа указанная граничная концентрация в жестких термических условиях для меди смещается в сторону более разбавленных растворов: при повышении температуры - до 0,02 моль/л, при теплопередаче - до 0,04 моль/л. Вместе с тем рост температуры стабилизирует металл, защищая его от локальной коррозии в разбавленных растворах и повышая устойчивость пассивного состояния в концентрированных. Тепловой поток, направленный от твердой фазы к жидкости, действует аналогично, но с меньшей эффективностью. Присутствие в водах высокой степени минерализации агрессивных хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов стимулирует развитие питтинговой коррозии, интенсивность которой возрастает в указанном ряду. Однако роль температуры и теплопередачи в этих случаях оказывается весьма неадекватной. Для систем с хлорид-ионами повышение температуры служит способом защиты от локальной коррозии, а тепловой поток изменяет природу поражения поверхности от язв до питтингов. Для растворов с добавками нитрат- и сульфат-ионов с ростом температуры, напротив, осуществляется переход от питтинговой к язвенной коррозии. Аналогичный, но менее выраженный эффект характерен для условий теплопередачи.

По результатам исследования разработана концепция механизма коррозионных процессов в изученных неизотермических системах и предложены научные принципы управления ими. Доказана определяющая роль термических условий, существенно меняющаяся в зависимости от природы металла и состава среды.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра Фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете, грант №97-0-9.3-183.

УДК 541.132:620.197.3

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

© И.Б. Широбоков, А.В. Ковальчук, М.А. Плетнев, С.М. Решетников

Ижевск, Удмуртский государственный университет

В кислых средах процесс переноса протона из объема водного раствора к поверхности металла осуществляется по системе водородных связей по двум параллельно идущим механизмам: эстафетному и туннельному. На этот процесс накладывает свой отпечаток, с одной стороны, наличие ближнего порядка в растворе, а, с другой стороны, влияние на этот процесс внешних

факторов (температура, наличие посторонних ионов и т. д.) [1].

В ранее выполненных нами работах [2 - 3], был проведен сравнительный анализ влияния катионов калия (K^+), тетраэтиламмония (TEA^+), тетрабутиламмония (TBA^+) на механизм переноса протона и, как следствие, их влияние на коррозионный процесс в кис-

лых бромидных растворах. Бромид тетрагептиламмония (TPA^+), обладая более длинными углеводородными радикалами, должен оказывать более сильное влияние на вышеуказанные процессы, чему и посвящена данная работа.

Экспериментально изучаемым параметром, связанным с подвижностью протона, является электропроводность, что обуславливает выбор метода исследования. Так как вязкость изученных систем заметно возрастает в присутствии солей ТРА, на измеренные значения электропроводности вводилась поправка на вязкость (корректированная электропроводность). В ходе обсуждения данные по электропроводности сопоставлялись с результатами поляризационных измерений и измерений емкости ДЭС, для заключения правильности вышеприведенных предпосылок.

Полученные экспериментальные данные объясняются исходя из объединенной структурной модели воды, представляющей собой систему с динамичным ажурным льдоподобным каркасом, пустоты которого могут заполнять как простые (единичные) молекулы воды, так и их ассоциаты.

Анализ кривых эквивалентной электропроводности растворов бромистоводородной кислоты в присутствии КВг показывает, что они имеют линейную форму, имеющую тенденцию к понижению с ростом концентрации соли, однако для систем НВг – ТРАВг они приобретают U-образный вид, где наблюдаемая точка минимума с увеличением температуры смещается в область меньших концентраций ТРАВг. С увеличением температуры эквивалентная электропроводность обеих систем закономерно возрастает.

Так как процесс передачи протона в воде осуществляется по двум параллельно протекающим механизмам (эстафетному и туннельному), то на электропроводность изучаемых систем будет влиять их соотношение, зависящее от присутствия посторонних ионов и температуры. Введение в раствор ионов приводит к переориентации молекул воды под действием электростатического поля ионов. Так, вводимый в раствор ион калия K^+ , имея малый радиус и высокую плотность заряда, располагаясь в пустотах льдоподобного каркаса воды, способен образовывать прочную и плотную гидратную оболочку, в состав которой может входить «свободная» вода, находящаяся в пустотах каркаса. Это приводит к уменьшению вклада эстафетного механизма переноса протона, и, следовательно, к уменьшению электропроводности в системе с КВг.

Изучение зависимости энергии активации электропроводности бромистоводородной кислоты от концентрации солевой добавки показывает, что внесение в раствор ионов K^+ не сказывается существенно на $E_{\text{акт}}$ переноса протона в системе. То есть ион K^+ , вовлекая в состав гидратной оболочки молекулы воды, не разрушает систему исходных водородных связей в исследуемом концентрационном интервале. С другой стороны, увеличение концентрации протонов приводит к снижению $E_{\text{акт}}$ при постоянстве концентрации K^+ , что можно объяснить увеличением числа переносчиков заряда в единицу времени.

Появление в водном растворе кислоты ионов TPA^+ приводит к совершенно другой картине. Исходя из размера катиона, $\left(r_{\text{TPA}^+} = 6,3 \text{ \AA} \right)$, который соизмерим с размерами пустот в структуре воды, катион TPA^+ ,

внедряясь в эти пустоты, разрушает исходную систему водородных связей в своем окружении. Это, в свою очередь, приводит к снижению числа протонов, перемещающихся по туннельному механизму, и, следовательно, снижению эквивалентной электропроводности при концентрации менее 0,003 М.

В силу малой плотности заряда катиона TPA^+ ион-дипольное взаимодействие оказывается недостаточным для создания прочной и плотной гидратной оболочки, но так как длина углеводородного радикала достаточно велика, то они (радикалы), пронизывая объем раствора, создают «над-структуру», удерживающую в своем окружении большое количество воды. Гидратированные гидрофобные углеводородные цепи образуют вокруг как бы пространственную сетку. Тем самым, такая вода становится менее «подвижной» и приобретает «новую» структуру, отличную от той, когда в системе не присутствовала добавка ТРА.

О существенных процессах в изменении структуры воды под влиянием иона TPA^+ говорит характер поведения энергии активации ($E_{\text{акт}}$) переноса протона. Наблюдается рост $E_{\text{акт}}$ с ростом концентрации органических катионов, что говорит о дроблении сетки водородных связей в воде катионами TPA^+ , приводящим к росту вклада эстафетного механизма в процессе переноса протона над туннельным. При концентрации более 0,01 М, видимо, действие туннельного механизма практически прекращается полностью, и основным механизмом в процессе переноса протона становится эстафетный.

Все вышесказанное позволяет объяснить ранее полученные результаты по появлению участков предельных токов на поляризационных кривых железного электрода в растворе бромоводородной кислоты при различных концентрациях бромид-тетрагептиламмония (ТВАВг) и ТРАВг. С ростом углеводородного радикала наблюдается снижение концентрации солевой добавки, при которой появляются участки предельных токов. Эти концентрации соответствуют точкам минимума электропроводности (для TPA^+ – при 0,001 М и для TBA^+ – при 0,01 М).

Причиной появления предельных токов при высоких концентрациях добавок TAA^+ солей, не зависящих от pH раствора, является изменение структуры растворителя в приэлектродном слое вследствие локального увеличения концентрации ионов TBA^+ и TPA^+ . Катионы TBA^+ адсорбируются на железе по слою отрицательно заряженных поверхностных комплексов металла с бромид-ионами. Так как ион TAA^+ образует рыхлую гидратную оболочку, то при адсорбции его на поверхности электрода должен наблюдаться фазовый переход, связанный с перераспределением гидратированных молекул воды, в результате которого избыток молекул воды выжимается из гидратных оболочек, а оставшиеся обобществляются.

При больших концентрациях добавки такой процесс представляется более вероятным, так как достигается высокая степень заполнения поверхности электрода (близкая к 1). Известно, что при высоких степенях заполнения возможно образование двумерных конденсированных слоев, образующихся в результате фазового перехода 2 рода «беспорядок – порядок». Из литературы известно, что при концентрации TBA^+ больших, чем 10^{-4} , наблюдается максимальная степень заполнения поверхности электрода [6]. Резкое уменьшение емкости ДЭС при увеличении концентрации ингибито-

ра в растворе больше, чем 10^{-4} моль/л для ТВАВг и 10^{-5} моль/л для ТРАВг, мы объясняем полислойной адсорбцией, механизм, которой показан выше. Подтверждением вышеуказанных фактов служат изотермы адсорбции. На изотермах Темкина наблюдается перегиб при концентрации 10^{-4} моль/л для ТВАВг и 10^{-5} моль/л для ТРАВг, который можно объяснить возникновением полислоев, чему косвенным доказательством служит выполнение изотермы БЭТ. Плотное упакованные на поверхности электрода катионы TRA^+ создают «квази-кристаллическую» решетку, в которой наблюдаются пустоты, заполненные оставшимися молекулами воды. Поэтому процесс переноса протона будет осуществляться через пустоты между органическими катионами. А так как число пустот ограничено из-за высокой степени заполнения поверхности катионами, то это и приводит к появлению предельных токов.

Таким образом, можно сделать вывод, что ТРАВг является более эффективным структурообразующим компонентом, чем ТВАВг, как в объеме раствора, так и в приэлектродном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Д. Бокриса и Б. Конуза. М.: Мир, 1967. 501 с.
2. Плетнев М.А., Ширококов И.Б., Решетников С.М. Влияние солей тетраалкиламмония на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах // Защита металлов. 1995. Т. 31. №4. С. 351-355.
3. Ширококов И.Б., Поляков Т.А., Плетнев М.А., Решетников С.М. Роль структурирования в ингибировании катодного выделения водорода // Защита металлов. 1995. Т. 31. №6. С. 570-573.
4. Афанасьев Б.Н., Черепкова И.А. Влияние ионов поверхностно-активных органических веществ на кинетику электрохимического восстановления ионов и нейтральных молекул. Разноименно заряженные ионы деполяризатора и адсорбата // Электрохимия. 1986. Т. 22. №2. С.252-253.

УДК 622. 692. 4. 076: 620. 193. 01.

КОРРОЗИЯ И ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА В УСЛОВИЯХ ОБВОДНЕНИЯ СКВАЖИН

© А.П. Митина, Л.В. Фролова, М.Н. Фокин

Москва, Институт физической химии РАН, ИНКОРЭКО

В период падающей добычи на газовых и газоконденсатных месторождениях наблюдается увеличение объема выносимой воды, что приводит к усугублению процессов коррозии и существенно осложняет эксплуатацию газовых скважин. При разработке нефтяных месторождений практикуется технология поддержания пластового давления путем нагнетания воды в продуктивные пласты. Смешение пластовых и нагнетательных вод, часто несовместимых по своему компонентному составу, может привести к усилению коррозионной обстановки и, кроме того, осложнить технологический процесс вследствие протекания процессов солеобразования и солестоложений.

Необходимо отметить наличие особой специфики коррозионных процессов на месторождениях Севера и Западной Сибири, которая определяется объемом выносимой воды и ее ионно-солевым составом.

Особенности коррозионного процесса в этих условиях можно проиллюстрировать на примере разработки и эксплуатации Федоровского месторождения (Сургутнефтегаз).

В процессе эксплуатации скважин опытного участка выявились серьезные осложнения в виде аварийных разрушений устьевого оборудования. Через непродолжительное время после пуска скважин в работу разрушались задвижки, манифольды, штуцерные камеры и т. д., причем срок эксплуатации до разрушения составлял от 1 месяца до 3 - 4 лет. По характеристике поражений при аварийном разрушении оборудования отмечалась сквозная перфорация щелевидной или круглой формы с очень ровными краями по телу металла мани-

фольда, штуцерной камеры, трубопровода и т. д., наблюдалось змеевидное углубление в клине задвижки. В основном из строя выходили элементы промышленного оборудования, внутри которых резко меняется направление и скорость потока, т. е. гидродинамика скважинной среды.

Исследование металла с определением фазового и химического состава продуктов коррозии на его поверхности позволило выявить принципы разрушения промышленного оборудования вследствие воздействия гидроабразивного газожидкостного потока, движущегося с большой скоростью (до 200 м/сек) при прорыве газа и коррозионного воздействия скважинного флюида.

На процесс гидроэрозии металла влияют растворенные газы, а также твердые частицы, находящиеся в потоке во взвешенном состоянии, образуя на поверхности металла риски, канавки, углубления, значительно снижающие предел усталости металла, вызывая его разрушение. Роль абразива, по данным химических исследований, играют продукты коррозии, а также окисные соединения кремния, которые при высоких скоростях потока либо разрезают металл по ходу движения флюида (разрушение штуцера), либо снимают, стесывают металл, а также бомбят поверхность.

Второй причиной, вызывающей разрушение элементов оборудования, является электрохимическая коррозия. Присутствие в добываемой и транспортируемой продукции воды, диоксида углерода, бикарбонат, хлорид и гидроксид-ионов определяет механизм коррозионного процесса, вызывая специфические разрушения металла оборудования: язвенные, питтинго-