

Cinetica coroziunii oțelurilor în ape de zăcământ

VASILE DUMITRESCU¹, MARIA MORARU¹, ILEANA CAMENIDĂ^{1*}, IOAN VIOREL BRÂNZOI², ALEXANDRA *CHIOPESCU¹

¹ Universitatea Petrol - Gaze din Ploiești, Catedra de Chimie, Bd. București, Nr. 39, 100520, Ploiești, România

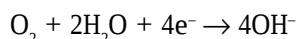
² Universitatea Politehnica București, Catedra de Chimie Fizică, Str. Polizu, Nr. 1, București, România

This paper presents the experimental researches regarding the corrosion of some steel materials in field waters attending natural gas. The corrosion rates of tested steels are determined and the results are discussed. It is found that the dynamics process is described by an exponential kinetic equation.

Keywords: steel corrosion, field waters, kinetic equation

Coroziunea oțelului în contact cu apele de zăcământ care însoțesc zăcămintele de gaze naturale este un proces complex care depinde de mai mulți factori: natura soluției agresive, natura materialului metalic, temperatură etc. Procesele de coroziune se desfășoară conform mecanismului electrochimic.

Procesele catodice posibile sunt determinate de pH-ul mediului corosiv. În mediu neutru, viteza de desfășurare a proceselor de coroziune este controlată de reacția de depolarizare a oxigenului:



Natura și concentrația diferitelor substanțe prezente în mediul corosiv influențează procesele de coroziune. Sărurile dizolvate în apele de zăcământ intensifică procesele de coroziune. Clorurile constituie cea mai mare proporție de săruri în apele de zăcământ. Deoarece clorura de sodiu este prezentă în cantitate mai mare, se obișnuiește să se exprime conținutul de săruri prin conținutul în clorură de sodiu (g NaCl/L apă).

Oxigenul molecular, prezent inevitabil în toate soluțiile aerate poate manifesta două acțiuni contradictorii:

- la concentrații mici și mijlocii, în mediu neutru, accelerează coroziunea prin depolarizare catodică;
- la concentrații mari metalul trece în stare pasivă prin formarea peliculelor protectoare pe suprafața metalului. Oxigenul acționează ca agent de pasivare numai în absența ionilor activi Cl⁻, Br⁻, I⁻ [1-4].

În lucrare sunt prezentate aspecte legate de coroziunea unor oțeluri utilizate la confecționarea prăjinilor de foraj și conductelor de vehiculare a apelor ce însoțesc zăcămintele de gaze naturale.

S-a studiat dinamica proceselor de coroziune a materialelor metalice testate, în condițiile studiate.

Parte experimentală

Ca medii corosive s-au testat ape de zăcământ ce însoțesc zăcămintele de gaze prelevate de la două sonde (notate I și II). Compoziția chimică a apelor testate este redată în tabelul 1.

Pentru a se evita modificarea compoziției mediilor corosive datorită procesului de evaporare, determinările au fost efectuate în sistem închis.

Compoziția chimică a oțelurilor testate este prezentată în tabelul 2.

Eantioanele metalice, de formă paralelipipedică, au fost pregătite pentru analiză prin Țlefuire pe hârtie metalografică de granulație corespunzătoare, spălare cu acetonă și uscare la temperatura camerei.

Timpul de menținere a eantioanelor metalice în mediile corosive a fost cuprins în intervalul 24- 336 h.

Valorile analizate pentru variația în timp a masei eantioanelor reprezintă media aritmetică a trei determinări experimentale, efectuate în aceleași condiții de lucru.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale ale dinamicii proceselor de coroziune a oțelurilor A și B în apele de zăcământ I și II la temperatura de 20 °C, sunt reprezentate grafic în figurile 1-4.

Cinetica proceselor de coroziune poate fi descrisă de o ecuație de forma [5-7]:

$$\frac{dx}{dt} = b \cdot e^{-at} \quad (1)$$

unde variabila cinetică, $x = (m_0 - m) / S$ conține m_0 - masa inițială a probei, m - masa reziduală a probei corodate și S - aria suprafeței probei studiate.

Forma integrală a ecuației (1) este:

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A APELOR DE ZĂCĂMÂNT TESTATE

Sonda nr.	pH	Compoziție chimică				
		Na ⁺ (g/l)	Ca ²⁺ (g/l)	Mg ²⁺ (g/l)	HCO ₃ ⁻ (g/l)	Cl ⁻ (g/l)
I	6,6	57,27	2,77	0,80	1,34	95
II	6,3	79,58	4,41	0,90	0,92	133

* Tel.: (+40) 0244576211, 0721056296

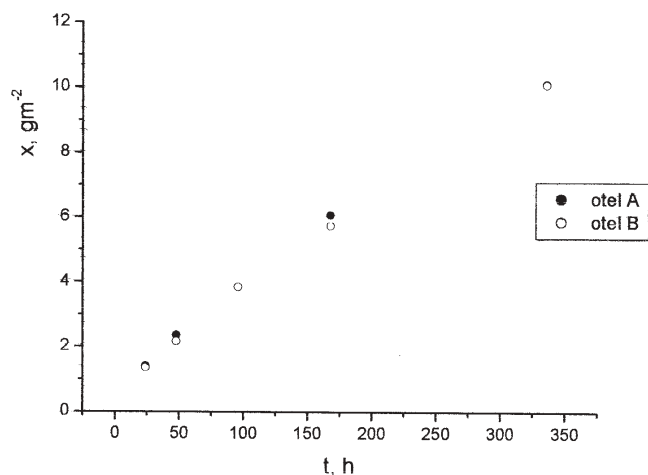


Fig. 1. Curbele cinetice $x - f(t)$ în apa de zăcământ I

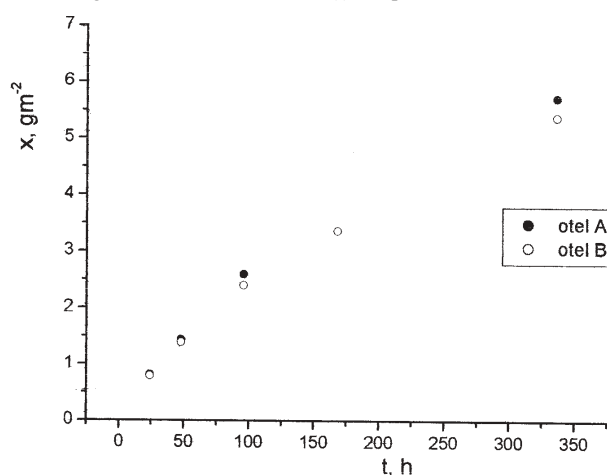


Fig. 2. Curbele cinetice $x - f(t)$ în apa de zăcământ II

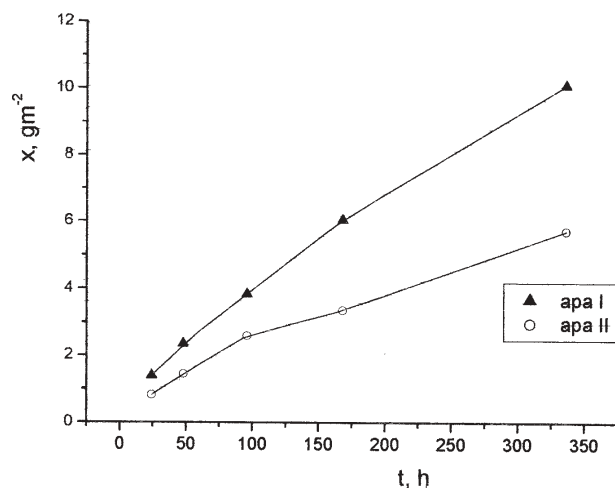


Fig. 3. Curbele cinetice $x - f(t)$ ale oțelului A în apele de zăcământ I și II

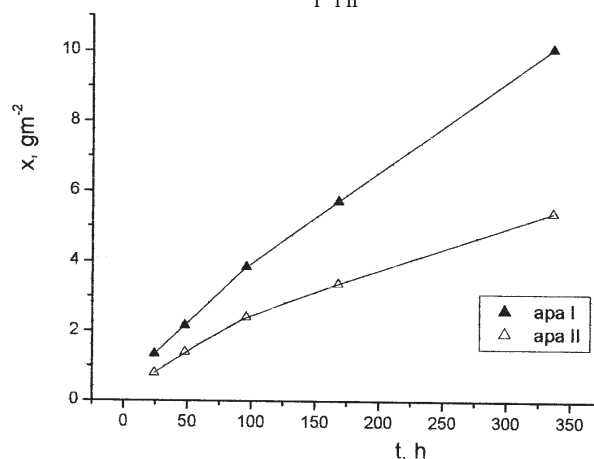


Fig. 4. Curbele cinetice $x - f(t)$ ale oțelului B în apele de zăcământ I și II

Tabelul 2
VCOMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR TESTATE

Denumirea oțelului	Compoziția chimică (%)						
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
A	0,14	0,29	1,42	0,010	0,014	0,030	0,030
	Cu	Mo	V	Ti	Al	As	Sn
	0,040	0,015	0,060	0,001	0,027	0,03	0,09
B	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
	0,48	0,030	0,79	0,025	0,020	0,060	0,050
	Cu	Mo	V	Ti	Al	As	Sn
	0,180	0,004	0,0	0,001	0,027	0,007	0,012

$$x = \frac{b}{a}(1 - e^{-at}) \quad (2)$$

Valorile constantelor a și b , obținute prin regresie neliniară cu programul Levenberg-Marquard, precum și ecuațiile cinetice pentru cazurile investigate în această lucrare sunt prezentate în tabelul 3.

Printr-o prelucrare matematică adecvată ecuația (1) se poate liniariza sub forma:

$$\ln\left(\frac{b}{a} - x\right) = \ln \frac{b}{a} - at \quad (3)$$

În figurile 5 și 6 sunt reprezentate datele experimentale ale dinamicii procesului de coroziune ca o verificare a valabilității ecuațiilor cinetice din tabelul 3.

Tabelul 3
VALORILE CONSTANTELOR a și b ÎN ECUAȚIILE CINETICE ALE PROCESULUI
DE COROZIUNE PENTRU OȚELURILE A ȘI B ÎN APELE DE ZĂCĂMÂNT
I ȘI II LA 20°C

a	b	Ecuția cinetică
Oțel A în apa de zăcământ I		
0,00295	0,047	$\frac{dx}{dt} = 0,047 \cdot e^{-0,00295t}$
Oțel B în apa de zăcământ I		
0,0025	0,04385	$\frac{dx}{dt} = 0,04385 \cdot e^{-0,0025t}$
Oțel A în apa de zăcământ II		
0,00386	0,02987	$\frac{dx}{dt} = 0,02987 \cdot e^{-0,00386t}$
Oțel B în apa de zăcământ II		
0,00418	0,02945	$\frac{dx}{dt} = 0,02945 \cdot e^{-0,00418t}$

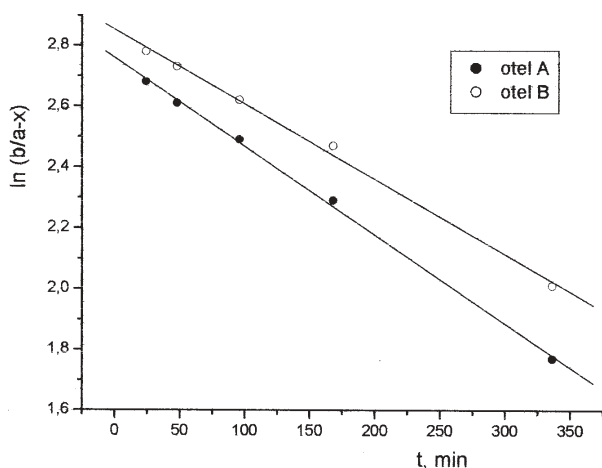


Fig. 5. Dinamica procesului de coroziune a oțelurilor în apa de zăcământ I

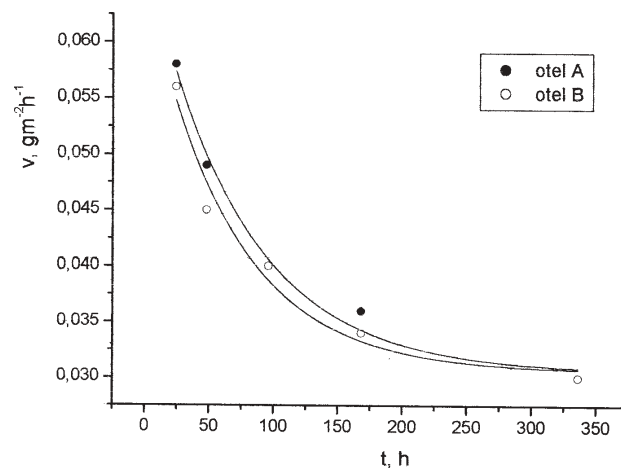


Fig. 7. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor în funcție de timp în apa de zăcământ I

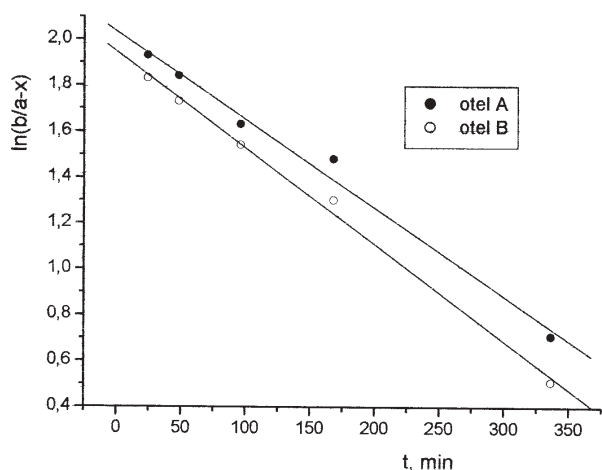


Fig. 6. Dinamica procesului de coroziune a oțelurilor în apa de zăcământ II

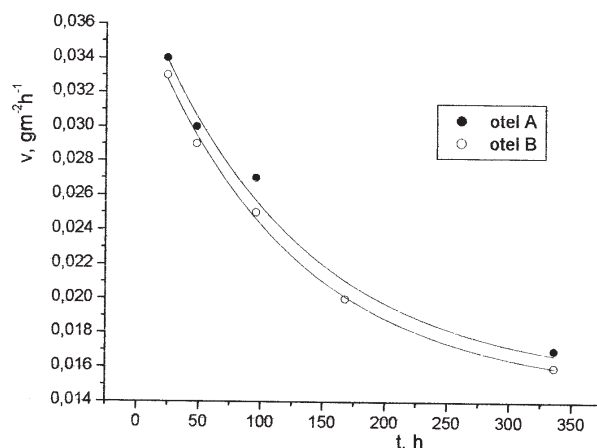


Fig. 8. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor în funcție de timp în apa de zăcământ II

Viteza de coroziune a elementelor metalice în apele de zăcământ I și II a fost reprezentată grafic în funcție de timp în figurile 7 și respectiv 8.

Din punct de vedere cinetic procesul de coroziune poate fi caracterizat de următorii parametrii cinetici:

- viteza inițială de coroziune:

$$v_0 = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = b \quad (4)$$

- timpul după care viteza se reduce la jumătate din valoarea inițială:

$$t_{\frac{v_0}{2}} = \frac{\ln 2}{a} \quad (5)$$

Tabelul 4
PARAMETRII CINETICI AI PROCESULUI DE COROZIUNE PENTRU
OȚELURILE A ȘI B

Tipul de oțel și mediul de coroziune	$10^3 \cdot v_0$, $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$	$t_{\frac{v_0}{2}}$, h	$x_{t=\infty}$, gm^{-2}
Oțelul A în apa de zăcământ I	47,0	235	15,9
Oțelul B în apa de zăcământ I	43,9	277	17,5
Oțelul A În apa de zăcământ II	29,9	180	7,7
Oțelul B în apa de zăcământ II	29,5	166	7,0

- masa pe unitatea de suprafață corodată la timp de expunere limită infinit:

$$x_{t=\infty} = \frac{b}{a} \quad (6)$$

În tabelul 4 sunt prezentate valorile acestor caracteristici cinetice.

Din datele prezentate în figurile 1 – 8 și în tabelele 2 și 3 se pot desprinde următoarele observații:

- ecuația (1) descrie corect cinetica procesului de coroziune a oțelurilor A și B în cele două ape de zăcământ;
- pentru ambele oțeluri viteza inițială de coroziune este mai mare în apa de zăcământ I;

- în apa de zăcământ I viteza inițială de coroziune a oțelului A este cu 6 % mai mare decât a oțelului B, în timp ce în apa de zăcământ II vitezele inițiale de coroziune ale oțelurilor sunt aproximativ egale;

- pentru toate sistemele investigate viteza de coroziune scade cu creșterea timpului de expunere a probei la coroziune;

- în apa de zăcământ I timpul după care viteza se reduce la jumătate din valoarea inițială este cu 15% mai mare pentru oțelul B decât pentru oțelul A;

- în apa de de zăcământ II timpul după care viteza se reduce la jumătate din valoarea inițială este cu 14 % mai mare pentru oțelul A decât pentru oțelul B;

- masa corodată pe unitatea de suprafață la expunere la coroziune la un timp de expunere limită infinit este de 2,1 ori mai mare în apa de zăcământ I față de apa de zăcământ II pentru oțelul A și de 2,5 ori mai mare în apa de zăcământ I față de apa de zăcământ II pentru oțelul B.

Concluzii

Procesele de coroziune a oțelurilor A și B în apele de zăcământ decurg cu scăderea vitezei de coroziune în funcție de timp.

Ambele ape de zăcământ studiate manifestă un efect de coroziune asupra celor două oțeluri, efectul fiind mult mai accentuat în cazul apei de zăcământ I.

Cinetica procesului de coroziune este descrisă corect de o ecuație exponențială de variație a masei corodate pe unitatea de suprafață în funcție de variabila timp.

S-au determinat valorile constantelor care intervin în ecuația cinetică.

S-au determinat parametrii cinetici specifici procesului de coroziune a oțelurilor A și B în cele două ape de zăcământ.

Bibliografie

- LUPU A., CONSTANTINESCU M., DRIMU^a I., Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor, Editura Tehnică, București, 1982
- BADEA T., POPA M., NICOLA M., ^atiința și ingineria coroziunii, Editura Academiei Române, București, 2002
- ONICIU, L., CONSTANTINESCU, E., Electrochimie și coroziune, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982
- ATKINS, P. W., Tratat de chimie fizică, Editura Tehnică, București, 1996
- MORARU M., DUMITRESCU V., ^aCHIOPEȘCU AL., Proceedings of the 29-th ARA Congress, Bochum, Germania, 2004
- VELEVA, A., POPOVA, S. RAICHEVA S., 7-th European Symposium Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl., **9**, p. 149, 1990
- MORARU M., DUMITRESCU V., ^aCHIOPEȘCU A., NEGOIU M., Rev. Chim. (București), **58**, nr. 3, 2007, p. 270

Intrat în redacție: 5.07.2007