

*На правах рукописи*

ПЕЧЕНКИНА МАРИНА ЮРЬЕВНА



**ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР НА СТАЛИ  
09Г2С В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАТОЛИТ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение  
(машиностроение в нефтегазовой отрасли)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискании ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель - доктор технических наук, доцент  
**Латыпов Олег Ренатович**

Официальные оппоненты: **Волошин Александр Иосифович**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник  
ООО «РН-БашНИПИнефть» / Бюро старших экспертов, старший эксперт

**Голубев Иван Андреевич**  
кандидат технических наук  
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» / Научно-технологический комплекс «Новые технологии и материалы», руководитель направления «Нефтегазовый инжиниринг»

Ведущая организация - ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет» (г. Оренбург)

Защита состоится «15» июня 2022 года в 14.30 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.289.05 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Латыпов Олег Ренатович

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследований**

Присутствие в технологических жидкостях нефтяных месторождений различных коррозионных агентов (ионы солей, растворенные газы, микроорганизмы и др.) вызывает ускоренное разрушение материалов промышленного оборудования, в том числе нефтесборных трубопроводов. Наибольшую опасность представляют кислые газы – диоксид углерода и сероводород. Особенно опасно для металла оборудования их одновременное присутствие. Эти газы являются промоторами катодной реакции водородной деполяризации низколегированных сталей, и в их присутствии происходит образование растворимого продукта коррозии – гидрокарбоната железа.

Одним из распространенных способов предотвращения электрохимической коррозии материалов нефтяного оборудования является нейтрализация кислых компонентов технологических сред щелочью. В качестве нейтрализатора при этом часто используют гидроксид натрия. Однако последующее присутствие в нефти щелочей способно провоцировать нарушение технологических процессов ее переработки вследствие образования стойких эмульсий, загрязнения катализаторов и высокотемпературного щелочного растрескивания оборудования. В связи с этим разработка эффективного способа предотвращения разрушения материала нефтепромышленного оборудования путем безреагентной нейтрализации кислых компонентов технологических сред является весьма актуальной задачей.

С нашей точки зрения, в качестве нейтрализатора кислых компонентов технологических сред можно использовать католит – раствор, насыщенный гидроксил-ионами. В научно-технической литературе остается недостаточно изученной проблема формирования защитных пленок на поверхности низколегированных сталей посредством введения в технологическую жидкость электрохимически активированной воды - католита.

### **Степень разработанности темы исследований**

К началу работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали систематические сведения о

формировании защитных гидроксидных пленок на поверхности низколегированных сталей в технологических средах, характерных для нефтесборных трубопроводов.

Теоретической и методологической основой проведенных исследований послужили работы, направленные на изучение процесса окисления металлов, сталей и сплавов, выполненные отечественными и зарубежными учеными Жукон Н.П., Кубашевским О.В., Розенфельдом И.Л., Кацем Н.Г., Revie R. (США), Schütze M. (Великобритания), Haas G.F.(США) и др. В работах Бахира В.М., Мамаджанова У.Д., Прилуцкого В.И., Лаптева А.Б., Бугая Д.Е., Латыпова О.Р. приводятся сведения о снижении скорости коррозии углеродистых и низколегированных сталей в результате дозирования в технологические среды католита. Однако при этом механизм повышения коррозионной стойкости данных материалов, широко используемых в нефтегазовой отрасли, остался изученным лишь фрагментарно.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема работы и содержание исследований соответствуют **пункту 9** области исследований, определяемой паспортом специальности 05.16.09 – «Материаловедение» (машиностроение в нефтегазовой отрасли): «Разработка способов повышения коррозионной стойкости материалов в различных условиях эксплуатации».

**Целью диссертационной работы** является экспериментальное исследование особенностей защитных структур, формирующихся на поверхности низколегированной стали при нейтрализации католитом кислых компонентов технологических сред нефтесборных трубопроводов.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1 Обоснование возможности и перспективности применения католита в водно-солевых растворах нефтяных промыслов для предотвращения разрушения материалов нефтесборных трубопроводов.

2 Исследование кинетики разрушения низколегированной стали в водно-солевых растворах в присутствии католита и других реагентов вследствие протекания электрохимической коррозии.

3 Исследование различных характеристик поверхностных структур (состав, морфология, геометрические параметры, противокоррозионная эффективность и т.д.), формирующихся на низколегированной стали в водно-солевых растворах в присутствии католита и гидроксида натрия.

4 Промышленная апробация использования католита для нейтрализации коррозионной активности технологических сред нефтепромыслов.

### **Научная новизна**

1 Впервые показано, что применение католита и гидроксида натрия в качестве нейтрализатора водно-солевых растворов приводит к формированию на поверхности низколегированной стали преимущественно пленок гидроксида железа типа  $Fe_x(OH)_y$ .

2 При дозировании в водно-солевые растворы католита образующиеся пленки гидроксида железа на 17-20 % тоньше и их сплошность значительно выше, чем в случае нейтрализации гидроксидом натрия. Это обеспечивает существенный и устойчивый барьерный эффект защиты от коррозии стали 09Г2С в различных условиях испытаний.

3 Микрорентгеноспектральный анализ поверхностных структур, формирующихся на стали 09Г2С в водно-солевых средах с добавлением 30 % растворов католита и гидроксида натрия ( $pH = 10$ ), позволил установить, что содержание железа и кислорода составило для католита 56 и 20 %, а для гидроксида натрия - 56 и 28 % соответственно. То есть за счет воздействия компонентов католита происходит образование соединений железа с меньшей валентностью, что способствует формированию дополнительных горизонтальных связей, и, как следствие, росту защитной способности покровной пленки.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании и экспериментальном подтверждении возможности применения католита в

качестве нейтрализатора в водно-солевых растворах с целью формирования на низколегированной стали поверхностных структур, проявляющих устойчивый барьерный эффект защиты при воздействии коррозионных сред.

Практическая значимость работы заключается в успешном применении производственной компанией ООО «Buchen Industrial Services» (Россия) католита в качестве нейтрализатора при химической обработке металлической поверхности технологического оборудования, выполненного из низколегированной стали 09Г2С. Разработанные рекомендации по применению раствора католита в качестве нейтрализатора для промывки трубных пучков теплообменного оборудования после химической очистки позволили снизить концентрацию ранее применяемого реагента-нейтрализатора в 5 раз.

Основные результаты работы и лабораторный инструментарий применены в учебном процессе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» при подготовке магистров по направлению 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» по программе «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» в дисциплине «Коррозия и защита нефтегазопромыслового оборудования и трубопроводов».

### **Методология и методы исследований**

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении влияния параметров растворов католита и гидроксида натрия на формирование поверхностных структур на низколегированной стали в водно-солевом растворе, изучении механизмов предупреждения процесса электрохимической коррозии. При этом применялись следующие методы: разработанный при участии автора метод формирования поверхностных структур на низколегированной стали в водно-солевых растворах; стандартные методы измерения электрохимических параметров технологических жидкостей; усовершенствованный автором метод изучения кинетики коррозии металлического оборудования.

### **Положения, выносимые на защиту**

1 Научное обоснование возможности и перспективности применения искусственно получаемого водного электролита католита для формирования поверхностных структур на низколегированной стали с целью предупреждения разрушения нефтесборных трубопроводов.

2 Механизм влияния католита на формирование и свойства поверхностных структур на низколегированной стали в водно-солевых растворах.

3 Обоснование механизма защитного действия поверхностных структур, образующихся на низколегированной стали при добавлении католита в водно-солевой раствор.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов работы обеспечивалась путем применения широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на 68-72 научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2017-2020); II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность» (Уфа, 2018); международной научно-технической конференции «Современные технологии в нефтегазовом деле – 2019» (Уфа, 2019); II Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии: достижения и инновации-2020» (Уфа, 2020).

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе в 3 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ, 2 статьях в журналах, включенных в международные базы цитирования *Scopus* и *Web of*

*Science*, 8 работах в материалах международных и всероссийских конференций.

### **Структура и объем диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 120 наименований, содержит 114 страниц машинописного текста, 31 рисунок, 26 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и основные задачи исследований, положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы.

В **первой главе** на основе анализа литературных источников освещены вопросы, касающиеся повреждения материалов нефтегазового оборудования в ходе взаимодействия с технологическими жидкостями нефтепромыслов, а также влияния этих повреждений на эксплуатационные характеристики оборудования.

Установлено, что большая часть повреждений материалов нефтепромысловых трубопроводов связана с двумя основными факторами: высокой коррозионной активностью рабочих сред и сравнительно низкой коррозионной стойкостью сталей, применяемых для изготовления трубопроводов.

Наиболее уязвимым оборудованием на нефтяных месторождениях являются нефтесборные трубопроводы, поэтому правильный выбор материалов для изготовления труб с соблюдением технических требований по свойствам металла, точности размеров и требований гидравлических испытаний определяет их несущую способность. Для изготовления нефтепромыслового оборудования используют преимущественно конструкционные материалы, которые обладают высокой стойкостью ко всем видам коррозионного разрушения, проявляющимся в условиях воздействия нефтегазовых сред.

В последние годы степень обводненности скважин нефтяных месторождений растет и может достигать 95-98 %, в связи с чем материалы нефтегазового оборудования имеют периодический контакт с водой в любом агрегатном состоянии. Этот факт влияет на развитие коррозионных процессов и приводит к

снижению работоспособности, надежности и срока эксплуатации оборудования. Поэтому первоочередной задачей является исследование состава минерализованных пластовых вод, а также их влияния на материал оборудования в процессе добычи нефти и газа.

Агрессивные компоненты, присутствующие в пластовой воде, способствуют развитию локальных коррозионных процессов. Применение ингибиторов коррозии, которые являются эффективными во многих водно-солевых растворах, на нефтесборных трубопроводах часто не дает ожидаемого результата вследствие необходимости их закачки в больших объемах в водно-нефтяную эмульсию, контроля остаточного содержания реагентов в подготовленной нефти и высокой стоимости ингибиторов. Поэтому разработка безреагентных методов подготовки технологических сред является весьма перспективным направлением исследований в нефтегазовой отрасли, имеющим целью защитить материал оборудования от их агрессивного воздействия.

Рассмотрены механизмы процессов, протекающих на внутренней поверхности труб при контакте с агрессивной средой. Степень ее коррозионного воздействия на металл зависит от характеристик электролита: минерализации, значения  $pH$ , содержания  $H_2S$ ,  $CO_2$  и  $O_2$ , температуры. Особое внимание при закачке в пласт первичной или повторно используемой воды уделяют содержанию и химическому составу солей, который сопоставляют с составом пластовой воды с целью выяснения степени совместимости этих жидкостей в пластовых условиях.

Состав и содержание минеральных солей в воде оценивают по методике шестикомпонентного анализа на положительные ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и отрицательные ионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , гидрокарбонатной группы  $HCO_3^-$ . Помимо ионного анализа определяют жесткость,  $pH$ , плотность, поверхностное натяжение и некоторые другие показатели. Допустимые значения перечисленных показателей обычно устанавливают индивидуально для каждого объекта разработки месторождения. Рассмотрены пять групп химических компонентов природных вод: ионы, растворенные газы, биогенные вещества, органические соединения, микропримеси.

Приведены свойства и параметры поверхностных структур, образующихся на углеродистых сталях при контакте с коррозионными компонентами технологических сред. Так, кинетика роста толщины оксидных пленок определяется их структурой и, в частности, сплошностью. Условие сплошности пленок состоит в том, что молекулярный объем оксида должен быть больше объема металла, ушедшего на его образование.

Для защиты внутренней поверхности нефтепромысловых трубопроводов от коррозии применяют реагентные и безреагентные методы. Реагентные методы основаны на использовании различных химических соединений. Так, для нейтрализации кислых компонентов сырой нефти применяют гидроксид натрия. Однако присутствие солей натрия в нефти может провоцировать нарушение технологического процесса ее дальнейшей переработки за счет загрязнения получаемых нефтепродуктов и катализаторов. В связи с этим разработка методов безреагентной нейтрализации кислых компонентов технологических сред является актуальной задачей.

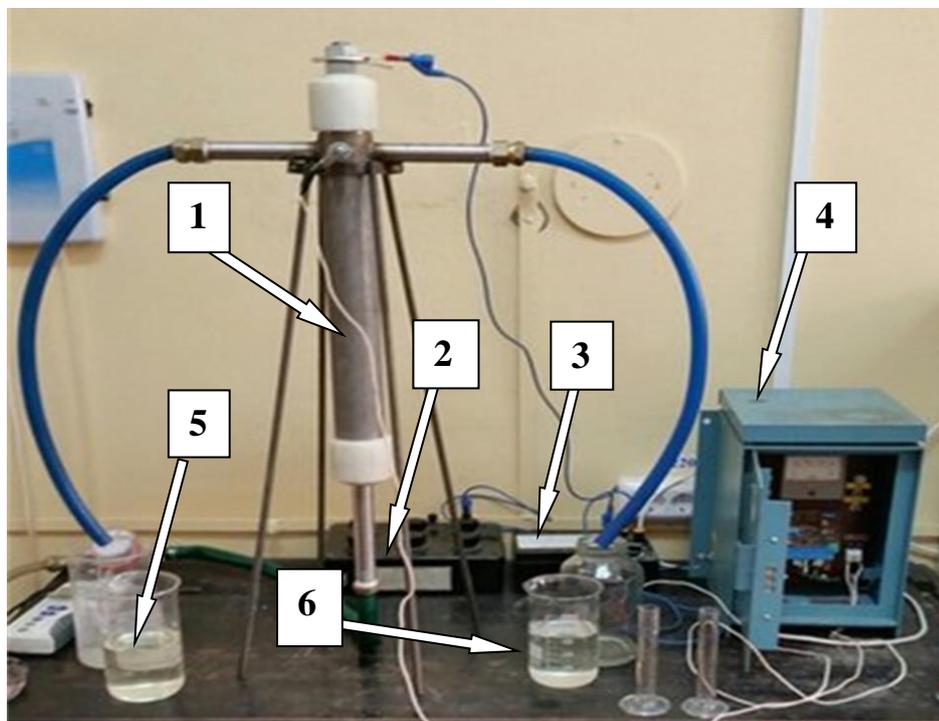
Теоретически обосновывается перспективность применения в качестве нейтрализатора кислых компонентов технологических сред нефтепромыслов католита – раствора, насыщенного гидроксил-ионами.

**Вторая глава** посвящена обоснованию выбора и описанию известных и оригинальных экспериментальных методов исследования поверхностных структур на низколегированной стали, образующихся в электролитах различного состава.

Для получения католита с необходимыми электрохимическими параметрами применяли специально разработанный лабораторный стенд для модифицирования технологической жидкости (Рисунок 1).

При электроактивации водно-солевого раствора происходит перераспределение ионов, атомов и молекул, в результате чего в прикатодном пространстве агрегата получают щелочной раствор – католит, а в прианодном – кислый раствор – анолит. Основными информативными физико-химическими

характеристиками электрохимически активированных растворов являются минерализация исходного раствора,  $pH$  и окислительно-восстановительный потенциал  $Eh$ .



1 – агрегат УИС 1-50-4,0; 2 – реостат; 3 – амперметр; 4 – источник постоянного тока; 5 – проба анолита; 6 – проба католита

Рисунок 1 – Лабораторный стенд для модифицирования технологической жидкости

Определяли зависимость электрохимических параметров обработанного в агрегате водно-солевого раствора от скорости его движения. На электроды агрегата подавали ток силой 2 А, регулируя при этом скорость движения водно-солевого раствора. Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что наибольшее влияние силы тока на изменение  $pH$  и  $Eh$  католита имеет место при ее величине около 2 А. При силе тока на электродах агрегата более 2 А значения  $pH$  и  $Eh$  увеличиваются значительно медленнее.

Суть получения модифицированных солевых растворов заключается в следующем: на рабочие электроды агрегата подается постоянный электрический ток, который инициирует частичный электролиз водно-солевого раствора, в результате чего из агрегата выходят два заряженных потока – католит и анолит. Для изменения  $pH$  выходящих из агрегата потоков регулируют скорость потока и силу подаваемого тока.

Измерение скорости коррозии металла в средах, содержащих католит или гидроксид натрия, проводили гравиметрическим методом (ГОСТ 9.506-87). Испытания осуществляли на образцах из низколегированной стали 09Г2С, широко используемой при производстве труб для нефтегазопроводов. Испытательной средой служил модельный раствор № 3 (ГОСТ 9.502-82), имитирующий по составу природные пластовые воды. После определения значений скорости коррозии по потере массы образцов проводили перерасчет скорости коррозии с использованием глубинного показателя в мм/год. Относительная погрешность определения скорости коррозии составляла не более 2 %.

Для измерения  $pH$  и  $Eh$  среды использовали  $pH$ -метр «Mettler MA 130», отличительной особенностью которого является отображение на дисплее уровня активности ионов водорода. Данный способ измерения отличается удобством и высокой точностью результатов.

Исследования проводили в два этапа:

- в водно-солевом растворе без добавления химических реагентов;
- с добавлением гидроксида натрия или католита со значениями  $pH$  10 и 12 и концентрацией 10, 20, 30 и 50 %.

Для определения значений  $Eh$  электрод  $pH$ -метра помещали в исследуемый раствор. На  $pH$ -метре выставляли режим измерения  $Eh$ . Продолжительность измерения значения  $Eh$  раствора варьировали от 3 до 10 мин. Относительная погрешность измерения  $pH$  и  $Eh$  составляла не более 0,5 %.

Для получения модельного раствора № 3 в дистиллированную воду добавляли определенное количество солей, мг/л: 138  $NaHCO_3$ , 333  $CaCl_2$  и 213  $Na_2SO_4$ .

Соли путем перемешивания растворяли в дистиллированной воде и измеряли значения  $pH$ .

Для получения раствора гидроксида натрия со значениями  $pH$  10 и 12 в 800 мл дистиллированной воды добавляли 100 г щелочи и после растворения доводили объем раствора до 1000 мл.

Для подготовки коррозионной среды с  $pH$  10 из колбы объемом 1000 мл выливали 100 мл модельного раствора и постепенно добавляли 10 % раствор щелочи до достижения  $pH = 10$ .

Металлографические исследования образцов из стали 09Г2С проводили с использованием оптического микроскопа «LEICA DM IRM» (программное обеспечение «Image Expert ProLabotom-5») после коррозионных испытаний в модельном растворе № 3 с добавлением растворов гидроксида натрия и католита при значениях  $pH$  10 и 12 (концентрация 30 %). Определение локального химического состава неметаллических включений в стали осуществляли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе «EVO MA-10» (программное обеспечение «Smart SEM») с использованием энергодисперсионного детектора «X-Max» (программное обеспечение «AZtec»).

**В третьей главе** изложены результаты исследования влияния растворов католита и гидроксида натрия на формирование поверхностных структур на образцах из низколегированной стали и снижение скорости их коррозии в водно-солевых средах.

Известно, что повышение  $pH$  водно-солевых растворов приводит к снижению скорости растворения стали. Для оценки эффективности использования католита для повышения  $pH$  вместо щелочи в модельные растворы последовательно добавляли щелочь и католит, имеющие  $pH$  10 и 12, до достижения концентрации щелочного раствора и католита в водно-солевом растворе 10, 20, 30 и 50 %.

Скорость коррозии образцов из низколегированной стали, помещенных в модельную среду, за время экспозиции (336 ч) составила 0,24 мм/год.

Далее поэтапно измеряли скорость коррозии образцов из стали 09Г2С в модельном растворе со значениями  $pH$  10 и 12 с добавлением растворов гидроксида натрия и католита в концентрации 10, 20, 30 и 50 %.

На Рисунках 2 и 3 показаны зависимости скорости коррозии образцов от  $pH$  и концентрации растворов гидроксида натрия и католита.

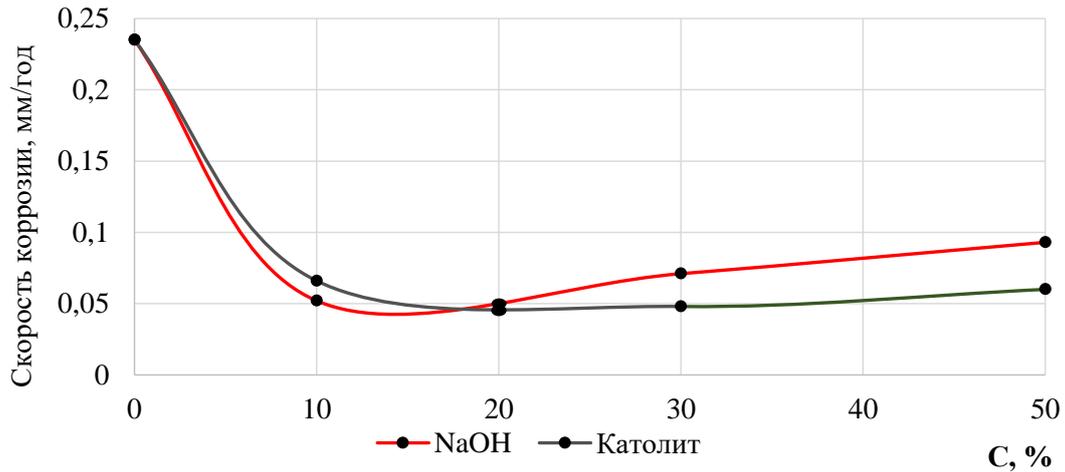


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии образцов из стали 09Г2С от концентрации растворов католита и гидроксида натрия ( $pH = 10$ )

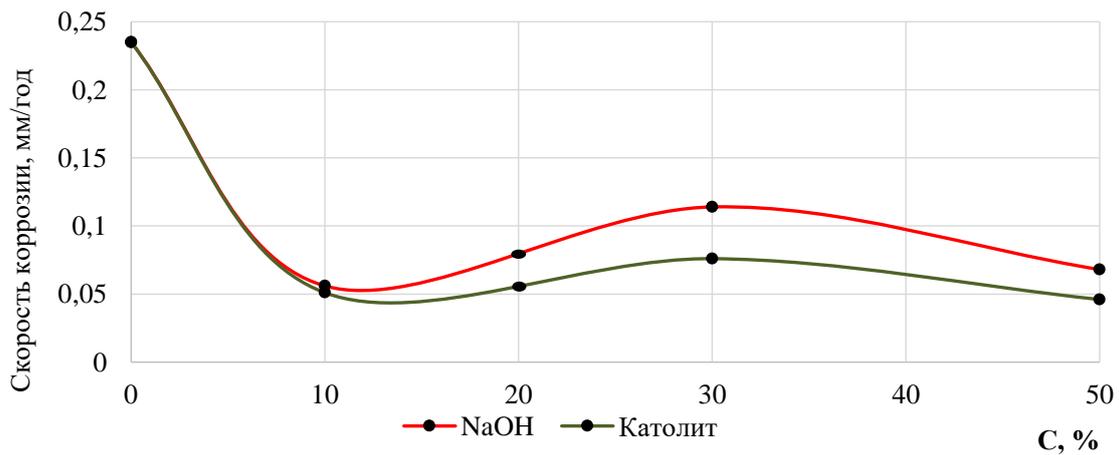


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии образцов из стали 09Г2С от концентрации растворов католита и гидроксида натрия ( $pH = 12$ )

При  $pH = 10$  эффективность католита становится выше таковой у гидроксида натрия только при его концентрации более 18 % (Рисунок 2).

Из Рисунка 3 следует, что скорость коррозии образцов при добавлении в среду 10 % растворов гидроксида натрия и католита при  $pH = 12$  снижается практически идентично. Но при дальнейшем росте концентрации их растворов католит существенно превосходит гидроксид натрия по противокоррозионной эффективности.

Таким образом, введение католита в водно-солевой раствор, характерный для нефтяных промыслов, способствует существенному снижению скорости коррозии низколегированной стали. Так, при  $pH = 10$  введение в модель пластовой воды 30 % раствора католита приводит к снижению скорости коррозии низколегированной стали 09Г2С практически в 5 раз (с 0,24 до 0,05 мм/год), что соответствует защитному эффекту 80 %. Это сопоставимо с защитной эффективностью широко применяемых ингибиторов коррозии нефтегазового оборудования. Отметим, что католит получали посредством модифицирования водно-солевых растворов из водопроводной воды, что исключило применение химических реагентов.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования поверхностных структур, формирующихся на образцах из стали 09Г2С в присутствии растворов католита и гидроксида натрия.

Поверхностные структуры на низколегированной стали 09Г2С формировали путем экспозиции образцов в модельном растворе № 3 с добавлением в нее 30 % от общего объема растворов гидроксида натрия или католита при значении  $pH = 10$ . Затем с помощью металлографического микроскопа «МЕТАМ РВ-22» оценивали изменение микроструктуры поверхности стали. Заметного изменения микроструктуры стали 09Г2С после коррозионных испытаний не произошло, а это значит, что рост ее коррозионной стойкости объясняется защитным действием сформировавшихся поверхностных структур.

Католит в своем составе содержит раствор веществ, таких как анион гидроксила ( $OH^-$ ), супероксид – анион ( $O_2^-$ ), анион пероксида ( $HO_2^-$ ), молекулярный

анион воды экситон ( $H_2O^-$ ), гидратированный электрон ( $e_{aq}$ ), атомарный водород ( $H^*$ ) и радикал гидроксила ( $HO^*$ ), и обладает чрезвычайно высокой реакционной способностью. Поэтому в отличие от щелочи католит образует иные поверхностные структуры.

На Рисунке 4 показана макроструктура поверхности образцов из стали 09Г2С после их экспозиции в модели пластовой воды с добавлением 30 % гидроксида натрия и католита ( $pH$  10 и 12), полученная с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10 при увеличении в 100 раз.



а)



б)



в)



г)

а)  $NaOH$  ( $pH = 10$ )

б) католит ( $pH = 10$ )

в)  $NaOH$  ( $pH = 12$ )

г) католит ( $pH = 12$ )

Рисунок 4 – Поверхность образцов из стали 09Г2С после экспозиции в модели пластовой воды с добавлением 30 % гидроксида натрия и католита ( $100\times$ )

Анализируя внешний вид сформировавшихся поверхностных структур, можно обратить внимание, что после добавления в коррозионную среду раствора

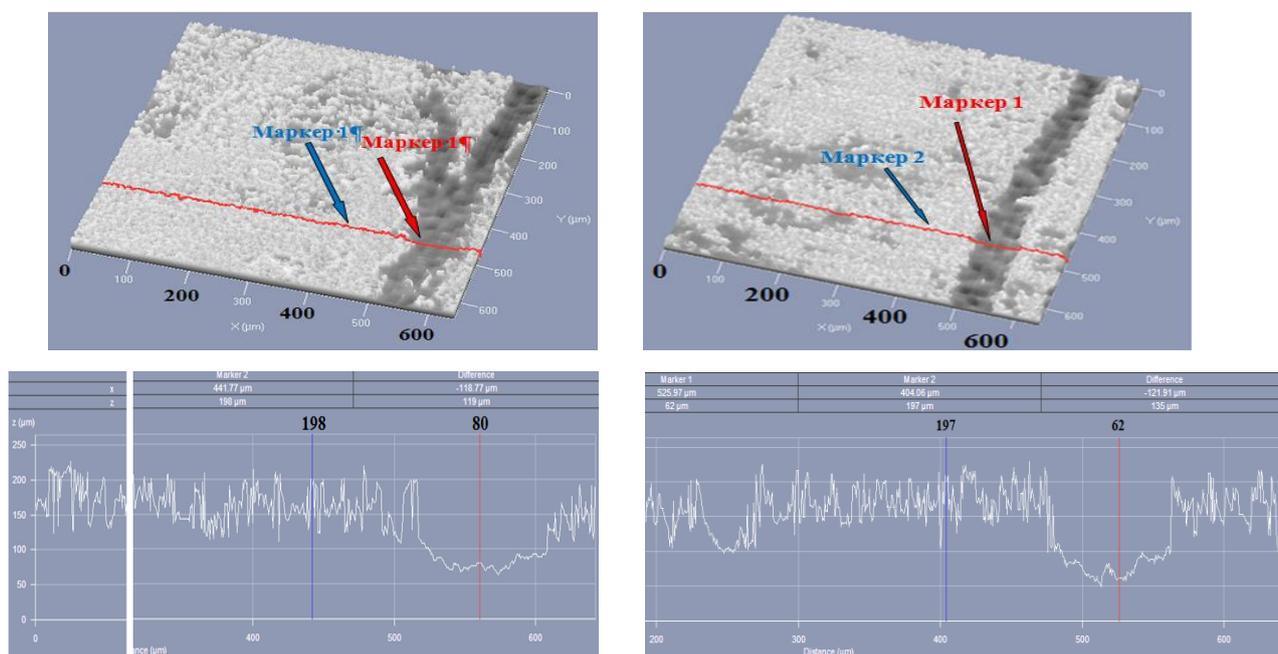
гидроксида натрия образуются более толстые и рыхлые пленки гидроксида железа. Вероятно, это вызвано низкой реакционной способностью гидроксил-ионов. Протекание коррозионных процессов происходит по электрохимическому механизму на различных участках поверхности стали 09Г2С. Образующиеся на анодных участках пленки гидроксида железа являются неоднородными, их структура гетерогенна и толщина различна. Такие пленки не обладают защитным действием и замедляют диффузию за счет диффузионных ограничений.

После добавления католита образуется сплошная равномерная покровная пленка (Рисунок 4, б, в качестве нейтрализатора добавлен католит с  $pH = 10$ ). Это связано с высокой реакционной способностью веществ, содержащихся в католите. Взаимодействие стали с упомянутыми ранее супероксидами приводит к химической коррозии с высокой скоростью и образованию сравнительно сплошной и тонкой пленки. Отсутствие роста пленки по толщине свидетельствует о ее высокой защитной способности.

Для изучения толщины сформировавшихся поверхностных структур применяли конфокальный лазерный сканирующий микроскоп «LSM-5-Exciter». Сканировали поверхность образцов из стали 09Г2С после коррозионных испытаний в модели пластовой воды с добавлением 30 % растворов гидроксида натрия и католита ( $pH$  10 и 12). Перед сканированием шпателем из поливинилхлорида очистили часть металлической поверхности от пленки. Провели трехмерное сканирование на участке, захватывающем оксидную пленку и место надреза. Получили 3D-модели исследованных образцов (Рисунки 5 и 6): по оси  $x$  – длина исследуемого участка; по оси  $z$  – высота; маркер 1 – точка, находящаяся на поверхности гидроксидной пленки; маркер 2 – точка, находящаяся на поверхности металла. Таким образом, можно рассчитать разность высот между поверхностями металла и исследуемой пленки (Таблица 1).

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что все сформировавшиеся пленки относятся к категории толстых пленок (более 0,5 мкм). Однако в присутствии католита они тоньше: при  $pH = 10$  – на 32 мкм, а при  $pH = 12$  – на 24 мкм. Следовательно, в щелочных средах при добавлении в водно-

солевой раствор гидроксида натрия образуется более рыхлая и несплошная пленка, которая при воздействии эксплуатационных нагрузок склонна к ускоренному разрушению и отслоению от металлической подложки, химическое сродство к которой у такого вида пленки меньше, чем у пленки в среде с католитом. Как следствие, пленки в среде с гидроксидом натрия проявляют меньшую защитную эффективность, о чем свидетельствуют наблюдаемые большие значения скоростей коррозии низколегированной стали.



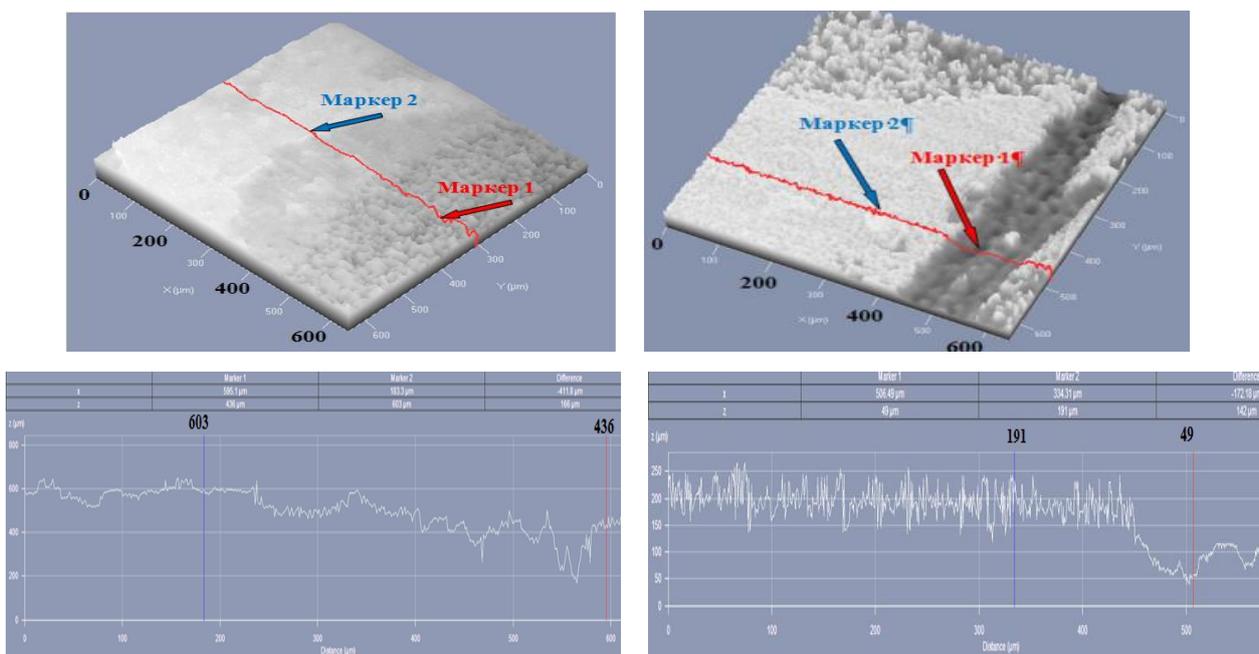
*NaOH* ( $pH = 10$ )

католит ( $pH = 10$ )

Рисунок 5 – Результаты 3 D-сканирования образцов после экспозиции в модельном растворе с добавлением растворов *NaOH* и католита 30 % концентрации при  $pH = 10$

Таблица 1 – Результаты 3 D-сканирования поверхности стали 09Г2С

Реагент и значение $pH$	Маркер 1, мкм	Маркер 2, мкм	Амплитуда, мкм
<i>NaOH</i> , $pH = 10$	436	603	167
Католит, $pH = 10$	62	197	135
<i>NaOH</i> , $pH = 12$	49	191	142
Католит, $pH = 12$	80	198	118



$NaOH$  ( $pH = 12$ )

католит ( $pH = 12$ )

Рисунок 6 – Результаты 3D-сканирования образцов после экспозиции в модельном растворе с добавлением растворов  $NaOH$  и католита 30 % концентрации при  $pH = 12$

На Рисунке 7 приведены поверхностные структуры, сформировавшиеся на образцах из стали 09Г2С в 30 % растворе католита ( $pH = 10$ ) ( $150\times$  и  $1000\times$ ). Отчетливо видна высокая степень сплошности образующихся пленок, несмотря на их гетерогенную структуру.

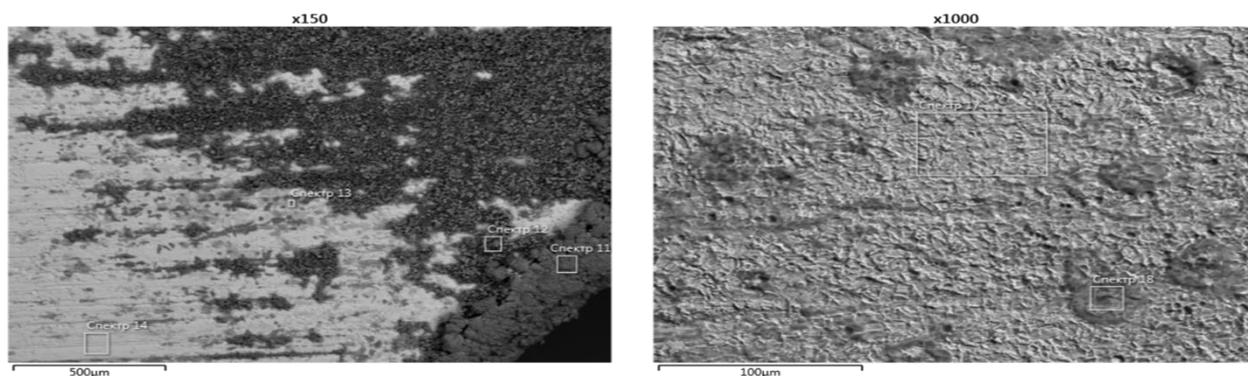


Рисунок 7 – Поверхностные структуры на образце из стали 09Г2С в 30 % растворе католита ( $pH = 10$ ) при увеличении  $150\times$  и  $1000\times$

Микрорентгеноспектральный анализ поверхностных структур на образцах из стали 09Г2С после экспозиции в 30 % растворах католита и гидроксида натрия ( $pH = 10$ ), показал, что они в основном состоят из гидроксидов железа  $Fe_x(OH)_y$  (Рисунок 8).

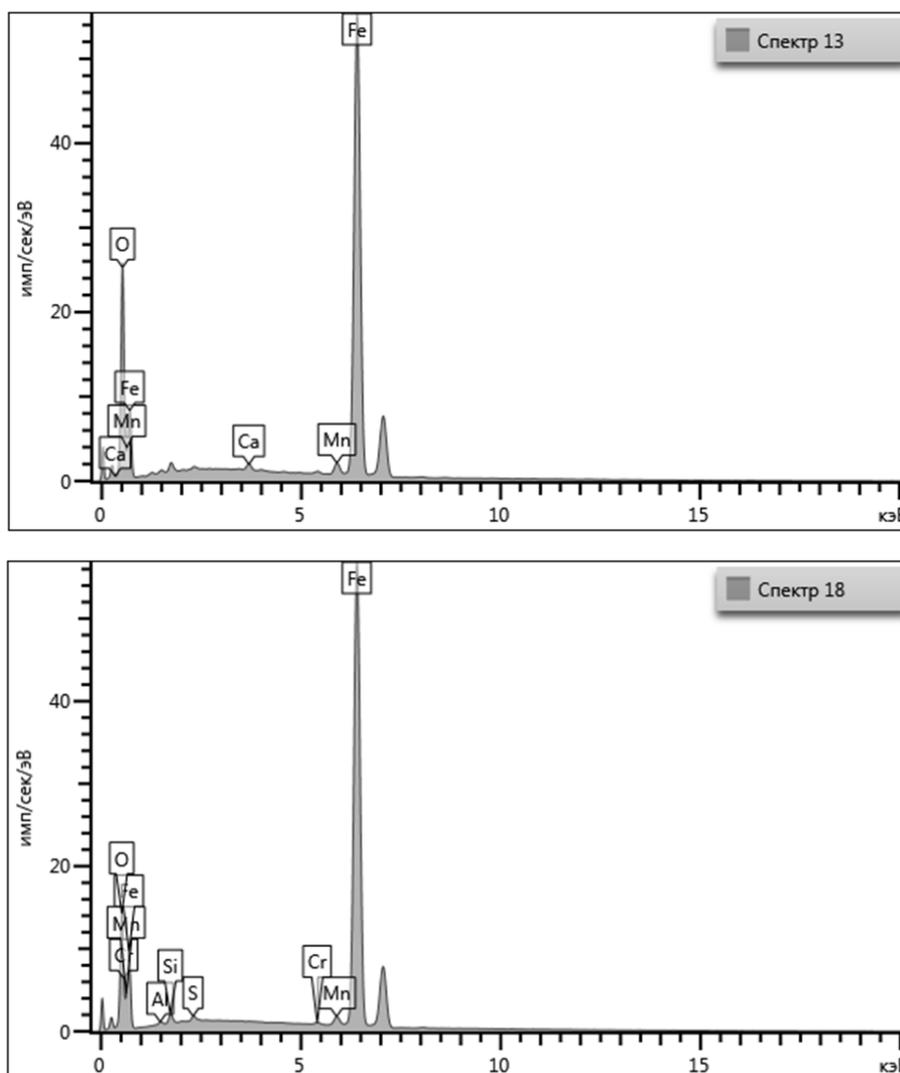


Рисунок 8 – Рентгеновские спектры поверхностных структур на образцах из стали 09Г2С в 30 % растворе католита (спектр 13) и гидроксида натрия ( $pH = 10$ ) (спектр 18)

При воздействии щелочи на стальную подложку в спектрах присутствуют атомы хрома, алюминия, кремния и серы, то есть при взаимодействии среды со щелочью происходит образование сульфатов железа и отложений из примесей

среды (алюминий – глина, кремний – песок). Также кремний и хром могут обнаруживаться в образце вследствие более рыхлой пленки и проникновения рентгеновского луча в поверхностные слои металла. Таким образом, дозирование в водно-солевой раствор католита и гидроксида натрия способствует формированию аналогичных по составу поверхностных структур на данной стали, однако в первом случае образуется более тонкая, сплошная и однородная пленка, что предопределяет ее высокую защитную способность.

Содержание железа и кислорода (спектр 13) составило 56 и 28 %, в спектре 18 - 56 и 20 % соответственно, то есть за счет воздействия веществ, входящих в состав католита, происходит образование соединений железа с меньшей валентностью, или образуются дополнительные горизонтальные связи, что может значительно улучшить защитную способность пленки.

Наличие дополнительного пика кальция на Рисунке 8 (спектр 18) свидетельствует об образовании отложений солей жесткости в растворе щелочи, а в результате воздействия супероксидантов католита не образуется осадка солей.

Результаты применения католита в качестве нейтрализатора технологических сред в работах ООО «Buchen Industrial Services» показали его высокую эффективность при защите от коррозии оборудования, выполненного из низколегированной стали 09Г2С.

Разработанные при участии автора рекомендации по применению раствора католита в качестве нейтрализатора для промывки трубных пучков теплообменного оборудования после химической очистки позволили снизить концентрацию ранее применяемого реагента-нейтрализатора в пять раз.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1 В результате анализа литературных источников показано, что наличие кислых компонентов в составе технологических сред нефтегазовой отрасли в большинстве случаев способствует коррозионному разрушению материала оборудования и трубопроводов. Для снижения коррозионной активности водно-солевых растворов широкое применение находит их нейтрализация раствором

гидроксида натрия, что, кроме достаточно весомых материальных затрат, сопряжено с опасностью негативного воздействия на углеводородные флюиды и материал технологических объектов. Предлагаемый в работе безреагентный метод нейтрализации коррозионных сред путем дозирования в них получаемого по энергосберегающей технологии католита позволяет исключить применение весьма дорогостоящих химических реагентов-нейтрализаторов и, тем самым, предотвратить разрушение низколегированных трубных сталей.

2 Гравиметрические испытания показали, что скорость коррозии низколегированной стали 09Г2С в технологических средах нефтепромыслов при дозировании в них католита в среднем в 1,5 раза ниже, чем при дозировании гидроксида натрия. Даже небольшие концентрации католита (около 10 %) в водно-солевом растворе позволяют снизить скорость коррозии стали 09Г2С до 0,07 мм/год, что заметно ниже предельно допустимой скорости коррозии нефтегазового оборудования (0,1 мм/год). Установлено, что применение католита в качестве нейтрализатора водно-солевых растворов ( $pH = 10$ ) наиболее эффективно при его концентрации в промышленных средах около 30 %.

3 При введении в технологическую жидкость 30 % водного раствора католита ( $pH = 10$ ) происходит резкое снижение (в среднем в пять раз) скорости коррозии низколегированной трубной стали 09Г2С (соответствует показателям защиты известных ингибиторов), в то время как при дозировании гидроксида натрия значение эффекта снижения скорости коррозии составляет в среднем не более трех, что является недостаточным. Наличие пика кальция на спектрограммах при использовании католита свидетельствует об образовании отложений солей жёсткости в растворе щелочи.

4 Исследование толщины образующихся на стали 09Г2С поверхностных структур показало, что пленка, формирующаяся на металле в коррозионной среде с добавлением католита, примерно на 17-20 % тоньше, чем при использовании в качестве нейтрализатора гидроксида натрия, а также имеет более высокую сплошность и меньшую рыхлость, что особенно важно для обеспечения устойчивого барьерного эффекта.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

**- в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки и науки РФ:**

1 Печенкина, М.Ю. Снижение скорости коррозии материала нефтегазового оборудования путем изменения электрохимических параметров водно-солевых растворов / М.Ю. Печенкина, Д.Р. Латыпова, И.Г. Ибрагимов, О.Р. Латыпов // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т.18, № 2. – С.112-117.

2 Печенкина, М.Ю. Изучение коррозионной стойкости поверхностных структур, образующихся на поверхности низколегированной стали в присутствии католита / М.Ю. Печенкина, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18, № 3. – С. 89-96.

3 Печенкина, М.Ю. Формирование продуктов коррозии на поверхности углеродистой стали в присутствии раствора католита / М.Ю. Печенкина, О.Р. Латыпов, О.А. Насибуллина // Нефтегазовое дело. – 2021. – Т.19, №2. – С.104 –110.

**- в журналах, включенных в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:**

4 Скуридин, Н.Н. Формирование противокоррозионных пленок на металле нефтепромыслового оборудования методом поляризации технологических жидкостей / Н.Н. Скуридин, Д.Р. Латыпова, М.Ю. Печенкина, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай, В.Н. Рябухина // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 5. – С. 84-86.

5 Pechenkina, M.Yu. Increasing the Corrosion Resistance of the Material of Oil and Gas Equipment in Water-Salt Solutions by Changing the Electrochemical Parameters / M.Yu. Pechenkina, O.R. Latypov, D.E. Bugai // OP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 720 (2021) 012142.

**- в материалах различных конференций и семинаров**

6 Степанов, Д.В. Влияние католита на интенсивность отложения солей на поверхности нефтегазового оборудования / Д.В. Степанов, М.Ю. Печенкина, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Матер. 68 науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. В 2 кн. – Уфа, 2017. – Кн. 1. – С. 375.

7 Овчинникова, В.В. Возможность формирования продуктов коррозии на углеродистых сталях в водно-солевых растворах / В.В. Овчинникова, М.Ю. Печенкина, О.Р. Латыпов // Матер. 69 науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. В 2 т. – Уфа, 2018. – Т. 1. – С. 416.

8 Печенкина, М.Ю. Применение безреагентных методов для формирования защитных пленок на углеродистых сталях в водно-солевых растворах / М.Ю. Печенкина, В.В. Овчинникова // «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность»: матер. II Всеросс. науч.-практ. конф. с международным участием. –

Уфа, 2018. – С. 191-193.

9 Печенкина, М.Ю. Исследование влияния рН католита на формирование поверхностных структур на углеродистых сталях в водно-солевых растворах / М.Ю. Печенкина, В.В. Овчинникова, О.Р. Латыпов // Матер. 70 науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – В 2 т. – Уфа, 2019. – Т. 1. – С. 273.

10 Овчинникова, В.В. Применение католита для нейтрализации кислых компонентов пластовых жидкостей / В.В. Овчинникова, М.Ю. Печенкина // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2019: матер. междунар. науч.-техн. конф.: в 2-х томах. – Уфа, 2019. – С. 189-192.

11 Печенкина, М.Ю. Влияние католита на процесс образования поверхностных структур на углеродистых сталях / М.Ю. Печенкина, О.Р. Латыпов // Матер. 71 науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – В 2 т., Т. 1. – Уфа, 2020. – С. 248.

12 Печенкина, М.Ю. Оценка влияния католита на свойства поверхностных структур на углеродистых сталях в водно-солевых растворах / М.Ю. Печенкина, О.Р. Латыпов // Современные технологии: достижения и инновации-2020: матер. II Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа, 2020. – С. 233-235.

13 Печенкина, М.Ю. Исследование особенностей защитных поверхностных структур, формирующихся на поверхности низколегированной стали в присутствии католита / М.Ю. Печенкина, // Матер. 72 науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – В 2 т., Т. 1. – Уфа, 2020. – С. 248.