

UOT 620.193.27

METALIN DƏNİZ SUYUNDAN VƏ DƏNİZ MÜHİTİNDƏ KORROZİYASININ TƏDQİQİ**İ.S.Məmmədov, F.Ə.Əmirov, Y.M.Bilalov***Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası**Az 1010, Bakı, Azadlıq prospekti, 20; ihm@adna.baku.az*

Metal nümunələrin (polad-3) dəniz suyunda və dəniz mühitində korroziyası öyrənilmişdir. Dəniz suyunda, dəniz mühitində və model mühitdə aparılmış tədqiqatlarda korroziya prosesinə təsir edən amillər araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, dəniz suyunda və dəniz şəraitində korroziya prosesinin ilk mərhələsində metal səthinin elektrod potensialı mənfi kəmiyyətə doğru güclü dəyişir və dəniz mühitində, dəniz suyunda korroziyaya nisbətən, göstərilən dəyişmə daha intensivdir.

Açar sözlər: dəniz suyu, dəniz mühiti, korroziya, kütlə itkisi, korroziya sürəti, dağılma dərinliyi, elektrod potensiali, metal səthi, mikroquruluş görüntüləri

Azərbaycan Respublikası iqtisadiyyatında aparıcı sahə olan neft-qaz çıxarma «Ösrin müqaviləsi» və s. iri miqyaslı layihələrin həyata keçirilməsi ilə əlaqədar modernləşdirilir və inkişaf etdirilir [1,2]. Neft-qaz sənayesinin mədən avadanlıqları, mədən və magistral boru kəmərləri və ən metaltutumlu qurğulardır. Göstərilən qurğu və avadanlıqlar quyulardan çıxarılan neftin, qazın, neft-su emulsiyalarının, qaz kondensatının, dəniz suyu və dəniz mühiti, təbii iqlim amilləri təsirindən korroziyaya uğrayırlar.

Göstərilənlərlə əlaqədar neft-mədən avadanlığının korroziyadan qorunması məsələlərinin həlli, avadanlığın yüksək istismar və uzunmüddətliyinin təmin edilməsi üçün dəyişən korroziya mühitlərinin təsirinin öyrənilməsi aktual problem olaraq qalır [3,4].

Ümumi nəmliyin davamıytinə görə qiymətləndirilən atmosfer korroziya aktivliyi müddəti AR və Xəzər dənizi hövzəsi ətrafında neft-qaz çıxarma və nəqletmə sahələri üçün 1500-2000 saat/il təşkil edir. Bu müddətdə avadanlıq və qurğuların daşıyıcı-davamlılıq qabiliyyəti 15%-ə qədər azalır. AR-da və xarici ölkələrdə göstərilən məsələlərin həllinə yönəlmış çoxsaylı tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq müasir istismar mühitlərinin müxtəlifliyi və mürəkkəbliyi, çoxsaylı amillərin qurğu və avadanlıqların istismar müddətinə təsiri onların korroziyasının öyrənilməsi və korroziyadan qorunması məsələlərinin aktuallığını artırır [5-11].

Metalların korroziyaya uğramasında dəniz suyunun və dəniz mühitinin təsiri böyükdür. Bu mühitlərdə metallar və ərintilərin korroziya prosesinin sürəti suda həll olmuş oksigenin miqdardından asılıdır. Korroziya prosesi eyni zamanda hidrogen, oksigen və ya oksidləşmə depolyarlaşması ilə gedə bilər.

Həll olmuş oksigenin miqdarı çox olduqda katod depolyarlaşma elektrolitdə həll olmuş oksigen təsiri ilə gedir. Belə korroziya prosesi suda, neytral və zəif turş duz məhlullarında, dəniz suyunda və dəniz mühitlərində gedir. Bu prosesdə oksigen molekulu hidroksil ionuna qədər bərpa olunur: $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$. Metalların oksigen depolyarlaşması ilə korroziyası praktiki olaraq atmosferlə temasda olan elektrolitlərdə baş verir [1,3,12,13].

Metalların korroziyasında, tərkibində müxtəlif duzlar, həll olmuş qazlar, o cümlədən oksigen, üzvi birləşmələr və canlı orqanizmlər olan dəniz suyu xüsusi yer tutur. Dəniz suyunda metalların korroziyasına təsir edən amilləri - həll olmuş qazlar (əsasən O₂), duzluluq, pH-in qiyməti, su axının sürəti (erroziya), temperatur və s. - göstərmək olar. Göstərilən amillərin kompleks təsiri nəticəsində dənizdə istismar edilən neft-qaz çıxarma avadanlıqları intensiv korroziyaya məruz qalırlar.

Dəniz suyu nümunəsinin duz tutumu – 1.53% müəyyən edilmişdir. Duz tutumuna görə tərkib, %: CaSO₄ – 3.92; MgSO₄ – 6.42; KCl – 1.7; NaCl – 78.3; MgCl₂ – 9.45; CaCO₃ – 0.21; O₂ – 4.2 q/l (~1.0·10⁻⁴%). Süni mühit – 3%-li NaCl məhlulu.

Göründüyü kimi, dəniz suyunda onun korroziya aktivliyini artırın çoxlu sayıda müxtəlif təbiətli ionlar mövcuddur, mq/l : Cl⁻ (~19000), SO₄²⁻ (~2600), Na⁺ (~11000), Mg²⁺ (~1300), Ca²⁺ (~400) və s. Dəniz suyunda korroziyanın təbiəti elektrokimyəvidir, buna görə də dəniz suyunda korroziya zamanı təkrar proseslər baş verir. Bu proseslər nəticəsində metal səthində çətin həll olan korroziya məhsulları əmələ gəlir və metal səthinin passivləşməsi nəticəsində korroziya prosesinin

sürəti azalır. Korroziya məhsullarının Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları ilə əlaqələnməsi nəticəsində CaCO_3 və Mg(OH)_2 əmələ gəlir. Bu birləşmələr

oksigenin metal səthinə diffuziyasını azaldır və metalların (karbonlu polad-X18H10T) kütlə itkisini azaldır (cəd. 1).

Cədvəl 1. Polad nümunələrin dəniz suyunda korroziyası

Nö	Sınaq müddəti, gün (saat)	Kütlə itkisi, kq/m^2	Korroziya sürəti, $\text{kq}/(\text{m}^2 \cdot \text{saat}) \cdot 10^{-2}$	1 ildə dağılma dərinliyi, mm/il
1.	5(120)	0.096	0.800	0.888
2.	10(240)	0.121	0.504	0.560
3.	15(360)	0.138	0.383	0.425
4.	20(480)	0.152	0.317	0.352
5.	25(600)	0.198	0.330	0.366
6.	30(720)	0.250	0.350	0.388
7.	35(840)	0.267	0.318	0.353
8.	40(960)	0.310	0.323	0.359
9.	45(1080)	0.340	0.315	0.350
10.	50(1200)	0.360	0.300	0.33
11.	55(1320)	0.375	0.284	0.15

Alınmış nəticələrdən göründüyü kimi, korroziya prosesinin başlangıç dövründə korroziya göstəricilərinin qiymətləri intensiv dəyişir. Göstəricilər sıçrayışla artırırlar və 20-25 gündən sonra sabitləşirlər. Sınağın 30-35 gündündən sonra yenidən göstəricilərin bir qədər arttığı müşahidə edilir.

Dəniz suyunun dalgalanma sürəti 0.3-dən 1 m/san-dək artdıqda «Polad-3» nümunələrinin korroziya sürəti 0.6-dan $1.7 \cdot 10^{-2}$ $\text{qr}/(\text{m}^2 \cdot \text{saat})$ qədər artır.

Dəniz suyunun temperaturu da çox təsireddi amildir. Temperaturun $8-10^\circ\text{C}$ -dən $25-28^\circ\text{C}$ qədər artması korroziyanın sürətini 2 dəfə artırır.

Təbii və laboratoriya sınaqlarının nəticələrinin müqayisəsi yuxarıda göstərilənləri təsdiqləyir.

Laboratoriya şəraitində, 3%-li NaCl məhlulunda korroziyanın sürəti dəniz suyundakı sürətlə eynidir. 20-25 gündən sonra korroziya sürəti sabitləşir və 55 gündən sonra isə kütlə itkisi $0.262 \text{ kq}/\text{m}^2$, müvafiq olaraq korroziya sürəti $0.198 \cdot 10^{-2} \text{ kq}/(\text{m}^2 \cdot \text{saat})$ və bir ildə dağılma dərinliyi $0.220 \text{ mm}/\text{il}$ təşkil edir. Alınmış

nəticələr dəniz suyunda metalin korroziya sürətinin yüksək olduğunu göstərir.

«Polad-3» nümunələrinin dəniz mühitində - su səthinin üst hissəsində korroziyası öyrənilmişdir. Dəniz mühitində korroziyanın atmosfer korroziyası mexanizmi ilə getdiyi göstərilmişdir. Korroziyaya səbəb əsasən müxtəlif duzların məhlullarından əmələ gəlmış nəmlik qatının olduğu müəyyən edilmişdir. Nümunələrin vaxtaşırı dəniz suyu ilə islanması müşahidə edilmişdir. Belə mühitdə metalin korroziyası metal səthində olan nəm qatın oksigenlə zənginləşməsinə səbəb olur. Buna görə də göstərilən şəraitdə korroziyanın sürəti metal səthinin islanma tezliyi ilə düz mütənasibdir.

Temperaturun dəyişməsi nəm qatın çoxdəfəli buxarlanması və kondensləşməsinə səbəb olur. Metal səthində Cl^- ionlarının qatılığı artır və oksigen depolyarlaşması ilə yanaşı elektrod prosesləri intensivləşir. Metal nümunələr üzərində «yaralanma» dağılması baş verir. Dəniz mühitində «Polad-3» nümunələrinin korroziyası yuxarıda göstərilən mülahizələri təsdiqləyir (cəd. 2).

Cədvəl 2. Polad nümunələrin dəniz mühitində korroziyası

Nö	Sınaq müddəti, gün (saat)	Kütlə itkisi, kq/m^2	Korroziya sürəti, $\text{kq}/(\text{m}^2 \cdot \text{saat}) \cdot 10^{-2}$	1 ildə dağılma dərinliyi, mm/il
1.	5(120)	0.110	0.917	1.020
2.	10(240)	0.134	0.518	0.619
3.	15(360)	0.146	0.406	0.450
4.	20(480)	0.154	0.321	0.356
5.	25(600)	0.192	0.320	0.355
6.	30(720)	0.240	0.333	0.370

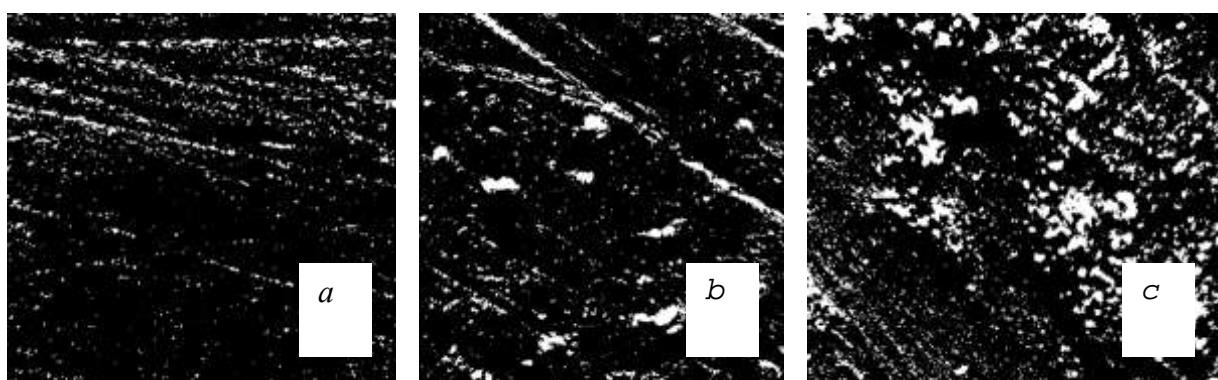
7.	35(840)	0.291	0.346	0.384
8.	40(960)	0.327	0.341	0.379
9.	45(1080)	0.372	0.345	0.383
10.	50(1200)	0.425	0.354	0.393
11.	55(1320)	0.502	0.380	0.422

Nümunələrin kütlə itkisi monoton artır, ilk 5-15 gün müddətində korroziyanın sürəti çox yüksəkdir. 20 gündən sonra korroziyanın sürəti sabitləşir və 40-45 gündən sonra yenidən artmağa başlayır. Nümunələrin səthinin dağılma dərinliyinin dəyişməsində də eyni mexanizm müşahidə edilir.

Laboratoriya şəraitində korroziyanın sürəti, dəniz mühitinə nisbətən azdır. Laboratoriya şəraitində 55 gün müddətində kütlə itkisi – 0.423 kq/m^2 , korroziya sürəti – $0.320 \cdot 10^{-2} \text{ kq/(m}^2\text{-saat)}$ və bir ildə dağılma dərinliyi – 0.355 mm/il olmuşdur. Göstərilən fərq təbii şəraitdə metalin korroziyasının daha mürəkkəb xüsusiyyəti ilə izah edilir. Dəniz suyu səthinin üst hissəsində – dəniz mühitindəki nəmlikdə Cl^- və SO_4^{2-} ionlarının olması, təkrarən islanma, oksigenin yüksək qatılığı bu mühitdə korroziyanın sürətini artırır.

Dəniz suyunda və dəniz mühitində metal nümunələrinin korroziyasının müqayisəli analizi

göstərir ki, korroziya prosesinin ilk 10-15 günündə korroziya hər iki şəraitdə böyük sürətlə gedir. 25-40 gündə hər iki şəraitdə korroziyanın sürəti bərabərləşir. Sabitləşmədən sonra 40-45-cü günündən başlayaraq dəniz suyunda korroziyanın sürəti azalır, dəniz mühitində isə əksinə artır. Dövlət standartına görə metalin dəniz suyunda korroziyası 6 balla, dəniz mühitində isə 7-8 bal cədvəli ilə qiymətləndirilir. Göstərilən şəraitlərdə korroziya prosesini izləmək məqsədi ilə metal nümunələrin səthlərinin mikroskopiya şəkillərindən istifadə edilmişdir. Metal nümunələrin səthlərinin mikroskopiya şəkilləri müxtəlif böyüdücüləri olan ZPS-474 tipli teleskopuya böyüdücüsü vasitəsi ilə 40 dəfə böyütməklə alınmışdır. Korroziya prosesinin ilk mərhələsində metal nümunə səthində zədələnmiş sahələr müşahidə edilir. Sonrakı mərhələlərdə korroziya sürətinin azalması metal səthində həll olmayan korroziya məhsullarının əmələ gəlməsi ilə izah edilir (şək. 1).

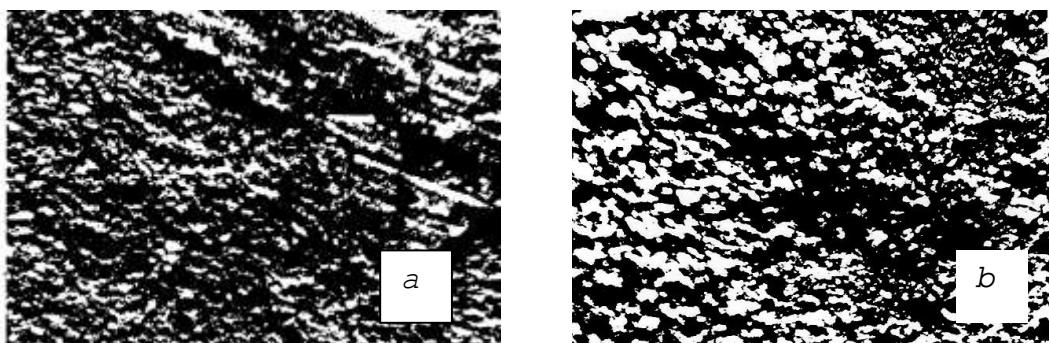


Şək 1. Metal nümunələrin səthlərinin dəniz suyunda korroziyadan əvvəl və sonra mikroquruluş görünüşləri (x40): a – ilkin nümunə; b – 15 gündən sonra; c – 35 gündən sonra

Dəniz mühitində korroziya prosesində nümunələrin səthinin erroziyası nəticəsində 21 və 50 gündən sonra nümunələr üzərində dərin dağılmalar müşahidə edilir və korroziyanın

mürəkkəb xüsusiyyəti olduğu təsdiqlənir (şəkil 2).

Nəticələr hər iki şəraitin dəniz suyunun və dəniz mühitinin olduqca dağıdıcı mühitlər olduğunu göstərir.



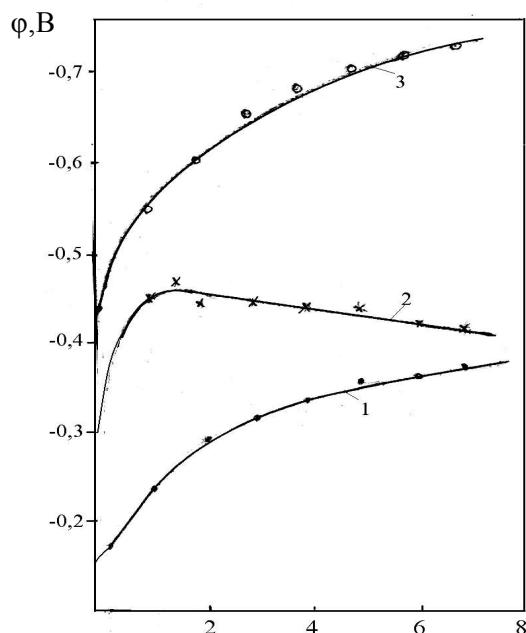
Şək. 2. Metal nümunələrin səthlərinin dəniz mühitində korroziyadan sonra mikroquruluş görünüşləri (x40): a - 21 gündən sonra; b - 50 gündən sonra

Məlumdur ki, metal elektrolit mühitinə daxil edildikdə, elektrolitlə metal səthi arasında elektrod potensial fərqi yaranır və korroziyanın gedişinə təsir göstərir. Bu korroziyanın elektrokimyəvi təbiəti ilə əlaqədardır.

Korroziya prosesinin ilk mərhələsində elektrod potensialının mənfi kəmiyyətə doğru güclü dəyişməsi baş verir. Dəniz mühitində,

dəniz suyunda korroziyaya nisbətən, göstərilən dəyişmə daha intensivdir.

Dəniz suyunda korroziyada 3-5 gündən sonra elektrod potensialının aşağı mənfi kəmiyyətlərə doğru yönəldiyi müşahidə edilir. Bu korroziyanın sürətinin ilkin mərhələyə nisbətən azaldığını göstərir (şək. 3).



Şək. 3. Polad nümunələrin elektrod potensialının φ_B dəyişməsi:
1 - içməli suda; 2 - dəniz suyunda; 3 - dəniz mühitində.

Metal nümunələrin dəniz suyunda və dəniz mühitində korroziyasının sürəti, bir ildə dağılma dərinliyinin qiymətləri nümunələrin göstərilən şəraitlərdə elektrod potensialının dəyişmə intensivliyi ilə uzlaşırlar.

Nəticələr göstərir ki, metalların dəniz suyunda və dəniz mühitində korroziyası prosesində bütün təsir edə biləcək amillərin bircə

təsirini əvvəlcədən müəyyən etmək mümkün deyil. Məsələn, temperaturun dəyişməsi eyni zamanda bir neçə amilin dəyişməsinə səbəb olur. Metalların korroziyasının iri miqyaslı sənaye fəaliyyəti sahələrində mühitin xüsusiyyətlərindən və təsir edən çoxsaylı amillərin təsirindən necə dəyişdiyinin öyrənilməsi mühüm aktuallığa malikdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Abbasov V.M. Korroziya. Bakı. 2007. 355 s.
2. Əliyev N.Ə., Yusifzadə X.B., Şahbazov E.Q. Azərbaycan neft və qaz sənayesi XXI əsrin astanasında. Bakı. ARDNŞ. 2000. 68 s.
3. Məmmədov İ.A. Neft və qazçixarma sənayesi avadanlığının korroziyası və onunla mübarizə. Bakı: Elm. 1983. 184 s.
4. Babaev S.G. Надежность нефтепромыслового оборудования. М.: Недра. 1987. 264с.
5. Негреев В.Ф. Коррозия оборудования нефтяных промыслов. Баку: Азнефтьиздат. 1951. 270 с.
6. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М.: Недра. 1976. 178 с.
7. Андреев И.Н. Коррозия металлов и их защита. Казань: Татарское кн.изд., 1979. 210 с.
8. Патент 2002 106194/04. Россия. 27.08.2003. Алесашин А.В., Егоров В.С., Матвеев Г.В., Рыжов М.Г., Симен П.Н. Антикоррозионное защитное покрытие.
9. Анализ причин, вызывающих коррозию нефтепромыслового оборудования и выдача рекомендации по защите. Саратов: Фонд: Специальное конструкторское бюро НПО «Союзгазавтоматика» Саратовский филиал. 1981. 62с.
10. АМОК «Оценка воздействия на окружающую среду. Северный маршрут экспортного трубопровода». Баку. 1996. 234 с.
11. Мирзаджанзаде А.Х., Кузнецов О.Л., Васниев Х.С., Алиев З.С. Основы технологии добычи газа. М.: Недра. 2003. 880 с.
12. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия. 1984. 400 с.
13. Улик Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л: 1989. 455 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА В МОРСКОЙ ВОДЕ И МОРСКИХ УСЛОВИЯХ

И.С.Мамедов, Ф.А.Амиров, Я.М.Билалов

Изучена коррозия металлических образцов (сталь-3) в морской воде и морских условиях. В исследованиях, проведенных в морской воде, морских условиях и модельной среде, анализированы факторы, влияющие на процесс коррозии. Показано, что в начальной стадии процесса коррозии в морской воде и морских условиях электродный потенциал поверхности металла сильно изменяется в сторону отрицательного значения, причем в морских условиях, по сравнению с коррозией в морской воде, указанное изменение более интенсивное.

Ключевые слова: морская вода, коррозия, потеря массы, скорость коррозии, глубина разрушения, электродный потенциал, поверхность металла

STADY OF METAL CORROSION IN SEA WATER AND OFF-SHORE CONDITIONS

I.S.Mamedov, F.A.Amirov, Y.M.Bilalov

Corrosion of metallic samples (steel-3) in sea water and off-shore conditions has been analysed. Factors, influencing corrosion processes have been analyzed in the research carried out in sea water, off-shore conditions and model environment. It found that at the initial stage of corrosion process in sea water, off-shore conditions, electrode potential of metal surface changes strongly to the negative value, though in off-shore conditions this change is more intensive.

Keywords: sea waters, corrosion, depth of destruction, electrode potential, metal surface,

Redaksiyaya daxil olub 25.01.2012.