

УДК 620.193.2

А.Ю. Корякин, генеральный директор, ООО «Газпром добыча Краснодар» (Краснодар, Россия); **И.М. Колесников**, д.х.н., профессор, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (Москва, Россия); **М.Ю. Кильянов**, к.х.н., старший научный сотрудник, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (Москва, Россия); **С.И. Колесников**, к.х.н., заведующий лабораторией, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (Москва, Россия)

Содержание кислорода в водных системах и его влияние на состояние систем

В статье представлены закономерности растворения кислорода в воде и закономерности процессов растворения и редокс-сорбции.

Основным рабочим телом, контактирующим с металлом трубопроводов, является вода. Процессы коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб (НКТ) усугубляются присутствием в воде растворенных коррозионно-активных газов, таких как кислород, диоксид углерода, аммиак.

Коррозионная активность воды зависит в основном от содержания в ней растворенного кислорода. В результате окисления железа образуются продукты коррозии – окислы железа, называемые железным шламом.

Для кислорода характерно двойное влияние на процесс коррозии. С одной стороны, кислород как пассиватор приводит к ослаблению коррозии вследствие образования защитной пленки на поверхности металла, окисления обнаженных участков поверхности и образования пассивирующих адсорбционных слоев. С другой – кислород как активный деполяризатор вызывает усиление коррозии вследствие деполяризации катодных участков. При увеличении концентрации кислорода в растворе скорость коррозии сначала увеличивается, однако затем защитное действие кислорода становится преобладающим, и интенсивность общей коррозии уменьшается.

Особенно сильно скорость кислородной коррозии стали увеличивается при повышенных скоростях движения воды. Увеличение скорости движения воды приводит к срыву с поверхности стали защитных пленок.

Важнейшими показателями коррозионной активности стоков являются содержание в них растворенного кислорода, угольной кислоты и концентрация водородных ионов (показатель pH). Задача противокоррозионной обработки очищенных стоков заключается прежде всего в поддержании этих показателей в нормируемых пределах, позволяющих эксплуатировать трубопроводы и оборудование НКТ с приемлемой интенсивностью внутренней коррозии металла, не вызывающей понижения надежности их работы.

Процессы кислородной коррозии первого и второго типов протекают по определенным закономерностям, с изменением влияния различных параметров на поведение кислорода в водных растворах и времени контакта кислорода с объектами разной природы и назначения.

В данной статье представлены результаты работы по моделированию систем с растворенным кислородом и созданию математического описания закономерностей и создания математических моделей для представленных систем и процессов, протекающих в них.

Ключевые слова: кислород, растворение, модели, кинетика.

.....

A.Yu. Koryakin, Gazpromdobycha Krasnodar LLC (Krasnodar, Russia), General Director; **I.M. Kolesnikov**, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Moscow, Russia), Doctor of Science (Chemistry), Professor; **M.Yu. Kilyanov**, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Moscow, Russia), Candidate of Science (Chemistry), Senior Research Associate; **S.I. Kolesnikov**, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Moscow, Russia), Candidate of Science (Chemistry), Head of Laboratory

The article features patterns of dissolution of oxygen in water and patterns of dissolution and reduction-sorption processes

Main working medium having a contact with pipelines' metal is water. Processes of tubing corrosion failure are intensified by the presence of corrosive gases dissolved in water, such as oxygen, carbonic oxide, ammonia.

Corrosive aggressivity of water depends mainly from the presence of oxygen dissolved in it. As a result of iron oxidation corrosion products are formed – iron oxides also known as iron sludge.

Oxygen is characterized by ambivalent way of impact on the process of corrosion. On the one hand, oxygen as an inhibitor

leads to corrosion mitigation due to formation of protective film on the metal surface, oxidation of exposed parts of surface and formation of inhibitory adsorption layers. On the other hand, oxygen as an active depolarizer causes intensification of corrosion due to depolarization of cathode areas. After increase of oxygen concentration in a solution the corrosion rate at first increases, however, later on the protective effect of oxygen prevails and the intensity of total corrosion diminishes.

Oxygen-type steel corrosion rate increases particularly fast during increased rates of water movement. Increased rate of water movement leads to removal of protective film from the steel surface.

Key parameter of waste waters corrosive activity is the presence of dissolved oxygen and carbonic acid as well as hydrogen ion concentration (pH factor). The task of anticorrosion treatment of the treated waste waters lies most of all in maintaining of these parameters within permissible range, making it possible to operate the pipelines and tubing equipment with acceptable intensity of internal metal corrosion, not causing deterioration of their operational reliability.

Oxygen-type corrosion of the first and the second type develop according to certain patterns, with changing of different parameters based on oxygen action in water solutions and time of oxygen contact with objects of different nature and purpose. This article features the results of work on modeling systems with dissolved oxygen and creating mathematical description of patterns and establishing mathematical models for presented systems and processes going on in them.

Keywords: Oxygen, dissolution, models, kinetics.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ВОДЕ

Кислород растворяется в воде, входя в состав полиэдров, построенных при включении молекулы воды в тетраэдр или октаэдр и с наличием вокруг этих полиэдров дополнительных гидратных координационных сфер. Растворимость O₂ меньше в воде, чем N₂. Длина связи в молекуле O–O равна d = 0,132 нм, а для связи в молекуле N–N равна d = 0,141 нм. Следовательно, тетраэдр и октаэдр с азотом в их центре будут более объемными, что обеспечит большее число молекул азота, поглощенных водой, чем молекул кислорода.

Данные по растворимости кислорода и азота в воде (без солей и других при-

месей), а также по скорости коррозии стали в зависимости от концентрации кислорода в воде приведены в таблице 1.

По данным таблицы 1 был построен график, приведенный на рисунке 1.

Для первой кривой, представленной на рисунке 1а, можно создать кинетическое уравнение в следующей форме:

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = k \cdot C_{O_2} \tag{1}$$

$$W = k \cdot C_{O_2} \tag{2}$$

Выделяем из этих двух выражений константу скорости химической коррозии стали кислородом:

$$k = \frac{W}{C_{O_2}} \tag{3}$$

Из таблицы 1 подставляем численные величины скорости и концентраций для расчета константы скорости:

$$k = \frac{0,28}{2} = 0,14, k = \frac{0,45}{3} = 0,15, k = \frac{0,58}{4} = 0,14, k = \frac{0,80}{5} = 0,16, k = \frac{0,90}{6} = 0,15, k = \frac{1,18}{8} = 0,14.$$

Средняя величина константы скорости равна k = 0,146.

Математическая модель химической коррозии стали кислородом может быть представлена уравнением:

$$W = 0,146 \cdot C_{O_2} \tag{4}$$

Таблица 1. Зависимость растворимости кислорода в воде от температуры и скорости коррозии стали от концентрации O₂ в воде
Table 1. Dependency of solubility of oxygen in water from temperature and of steel corrosion rate from O₂ concentration in water

Скорость коррозии стали, г/м ² ·ч Steel corrosion rate, g/m ² ·h	Концентрация кислорода в воде, мг/кг Oxygen concentration in water, mg/kg	Температура системы, °C System temperature, °C
0,28	2,0	80
0,45	3,0	64
0,58	4,0	47
0,80	5,0	34
0,90	6,0	24
1,28	8,0	10

Ссылка для цитирования (for references):

Корякин А.Ю., Колесников И.М., Кильянов М.Ю., Колесников С.И. Содержание кислорода в водных системах и его влияние на состояние систем // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2015. – № 3. – С. 70–74.

Koryakin A.Yu., Kolesnikov I.M., Kilyanov M.Yu., Kolesnikov S.I. Soderzhanie kisloroda v vodnyh sistemah i ego vliyanie na sostojanie sistem [Oxygen content in hydrologic system and its impact on systems state]. *Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory*, 2015, No 3. P. 70–74.

Таблица 2. Зависимость растворимости кислорода от температуры
Table 2. Dependency of solubility of oxygen from temperature

T, K	$(1/K)10^3$	q, см ³ /дм ³	lnq
273	3,66	48,9	3,889
293	3,41	31,0	3,433
313	3,19	23,1	3,139
333	3,00	19,5	2,970
353	2,83	17,6	2,867
373	2,68	17,0	2,833

Таблица 3. Зависимость растворимости азота от температуры
Table 3. Dependency of solubility of nitrogen from temperature

T, K	$(1/K)10^3$	q, см ³ /дм ³	Lnq
273	3,66	23,3	3,148
293	3,41	15,1	2,714
313	3,19	11,0	2,397
333	3,00	8,2	2,104
353	2,83	5,1	1,629
373	2,68		

По этой математической модели можно уже интерполировать или экстраполировать величину скорости коррозии стали в воде. Константа скорости зависит от природы корродируемого материала и состава водной среды (соли, основания, кислоты).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА И АЗОТА В ВОДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Процесс растворения газа в жидкости можно рассчитывать по изобаре, которая имеет следующий вид:

$$\ln q = \frac{\Delta H}{C} + \ln q_0 \quad (5)$$

где q – количество растворенного газа см³/см³;

q₀ – константа, соответствующая изменению энтропии в системе при растворении в жидкости газа.

Для расчета констант составляем вспомогательные таблицы 2 и 3.

По данным таблицы 3 рассчитываем изменение энтальпии:

$$\Delta H = \frac{0,530 - 1,582}{(2,68 - 3,66)10^{-3}} \cdot 8,314 = 13412 \text{ Дж/моль}$$

Расчетная модель для растворимости кислорода в воде при разных температурах может быть представлена уравнением:

$$\ln q = \frac{-13412}{RT} + 7,49 \quad (6)$$

Данные по растворимости азота в воде представлены в таблице 3.

По данным таблицы 3 рассчитывается теплота растворения азота в воде по формуле:

$$\Delta H = \frac{1,629 - 3,148}{(2,83 - 3,66)10^{-3}} \cdot 8,314 = 1830 \text{ Дж/моль}$$

Математическая модель растворения молекул азота в воде представлена уравнением:

$$\ln q = \frac{-1830}{RT} + 3,95 \quad (7)$$

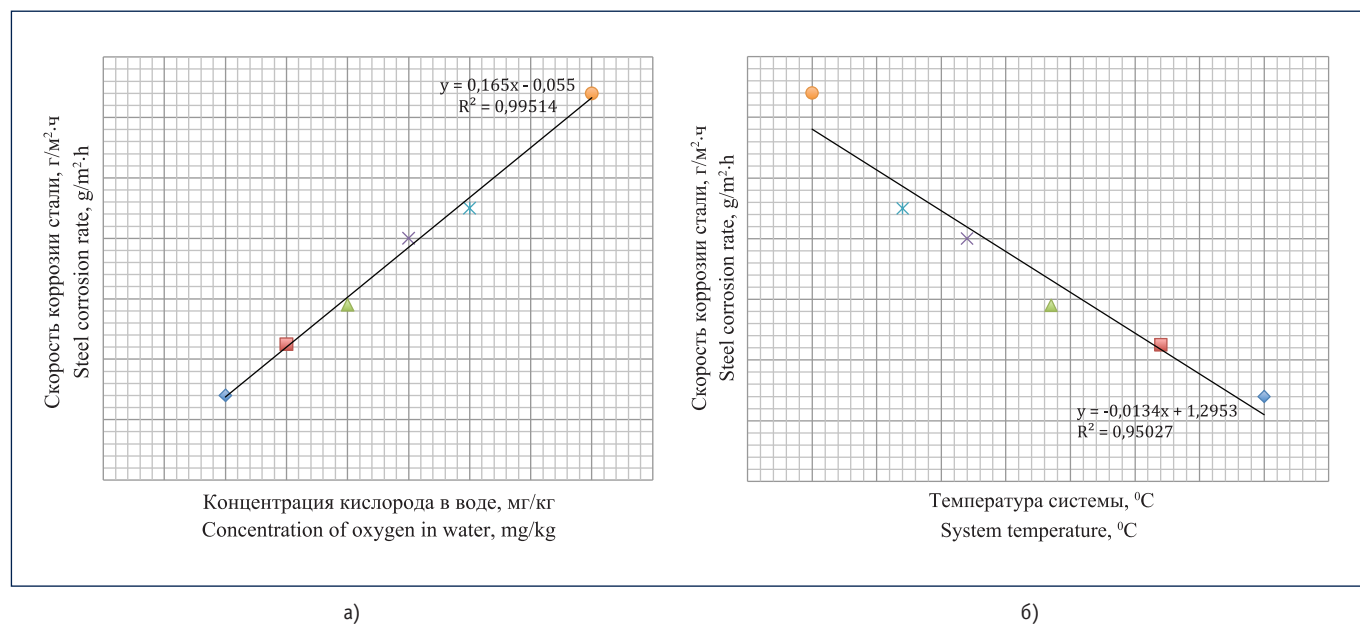


Рис. 1. Зависимости скорости химической коррозии стали кислородом воздуха:

a) от его растворимости в воде; б) от температуры системы

Fig. 1. Dependencies of steel chemical corrosion rates caused by air oxygen:

a) based on its solubility in water; b) based on the system temperature

Сравнивая изменения энтальпий для растворения кислорода и азота, можно отметить более высокое значение теплоты растворения при постоянном давлении для кислорода, чем для азота. Это можно объяснить разным строением и состоянием молекул кислорода и азота. Молекула кислорода имеет строение $O=O$, а молекула азота – $N=N$. Молекула кислорода может проявлять наведенный дипольный момент, и это повышает ее растворимость в воде, а молекула азота не имеет дипольного момента и слабо поляризуется под воздействием молекул воды, что снижает растворимость азота в воде.

Закономерности растворимости азота и кислорода в воде общеизвестны и нами были представлены графически на рисунке 2. Растворимость кислорода и азота с повышением температуры снижается, т.к. процесс растворимости газа в воде является экзотермическим. Согласно правилу Ле Шателье – Брауна, для экзотермических процессов с повышением с повышением температуры равновесие в системе «жидкость – газ» сдвигается в сторону деабсорбции газа

Таблица 4. Кинетика редокс-сорбции на катионите
Table 4. Kinetics of reduction-sorption on a cation exchanger

Время контакта, мин. Time of contact, min.	Количество сорбированной CO_2 , доли-х Quantity of occluded CO_2 , fractions-x
50	0,056
100	0,080
150	0,095
200	0,11
250	0,13

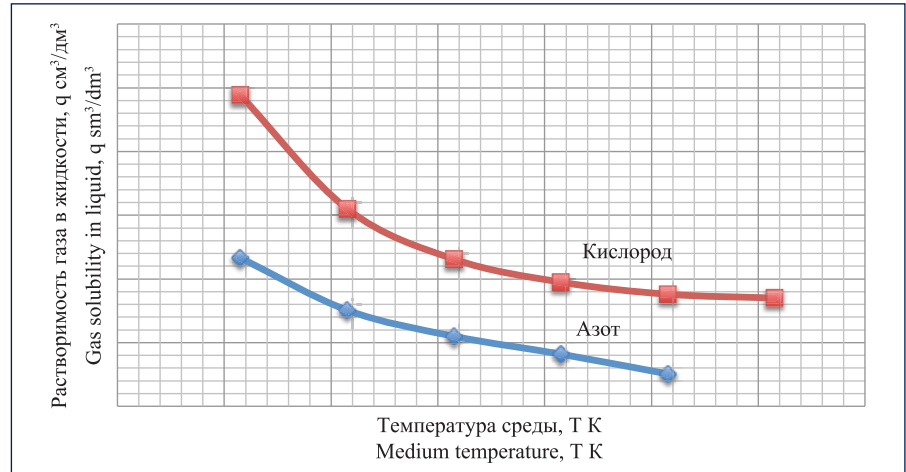


Рис. 2. Зависимость растворимости кислорода и азота от температуры
Fig. 2. Dependence of solubility of oxygen and nitrogen based on temperature

КОМИТЕКС
www.komitex.ru

ПРОИЗВОДИТЕЛЬ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РОССИИ

Геотекстильные полотна «Геоком» для:

- строительства и ремонта автомобильных и железных дорог
- обустройства нефтяных, газовых и других месторождений и пр.
- нетканые полотна для строительства (обмотки трубопроводов; строительства бассейнов; при укладке тротуарной плитки; в инверсионной кровле и др.)

ОАО «Комитекс»
167981, г. Сыктывкар, ул. 2-я Промышленная, 10
тел. (8212) 286-513, 286-547, 286-575; факс 286-560
market@komitex.ru



из жидкости, чтобы снизить влияние температуры на процесс растворения газа в жидкости.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА

Процесс редокс-сорбции на посеребренной смоле КУ-23 проходит кинетически со снижением содержания кислорода в воде [1], как показано в таблице 4.

Скорость процесса редокс-сорбции можно представить в форме выражения:

$$-\frac{dx}{d\tau} = dt \cdot \ln k \quad (8)$$

где x – превращение, τ – время, k – константа скорости.

Разделяем переменные в уравнении (8):

$$-dx = dt \cdot \ln k \quad (9)$$

Таблица 5. Расчет константы скорости K
Table 5. Calculation of velocity constant K

T, мин. T, min.	X, доли X, fractions	K, мин ⁻¹ K, min ⁻¹
50	0,056	0,999
100	0,080	
150	0,095	
200	0,11	
250	0,13	

Интегрируется уравнение (9) в интервале от 0 до x и от 0 до τ , в итоге получаем интегральное уравнение:

$$-x = \tau \cdot \ln k \quad (10)$$

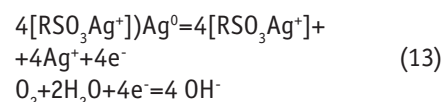
Это уравнение потенцируется, и получается выражение экспоненты:

$$k = \frac{-x}{\tau} \quad (11)$$

Для расчета константы скорости k используется вспомогательная таблица 5. Математическая модель для процесса редокс-сорбции кислорода на катионите-23 представлена в такой форме:

$$0,999 = e^{-\frac{x}{\tau}} \quad (12)$$

Феноменологически редокс-сорбция O_2 на Ag-KY-23 проходит по схеме:



Тогда константа k будет равна:

$$k_1 = \frac{k \cdot E}{D}$$

где k – константа скорости; E – скачок потенциала на границе раствора; D – коэффициент диффузии.

Литература:

1. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 829 с.
2. Киприянова Е.С. Бифункциональность композита. Нанодисперсный материал (Ag,Cu) – ионообменная матрица в редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды: с. – М.: ГНТИХЛ, 1952. – 174 с.
3. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. – М.: ГНТИХЛ, 1952. – 167 с.
4. Полипанов И.С., Сазонов А.М. Степень обескислороживания воды в электронообменных фильтрах // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 2. – С. 325–349.
5. Кузьминых В.А., Мелешко В.П. Приближенная математическая модель смешанно диффузионной кинетики ионного обмена в системе ионит-раствор // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – № 3. – С. 627–634.
6. Шаталов А.Я., Плотников И.М., Кравченко Т.А., Александрова З.Ф., Бобринская Г.А., Щедрина В.Б. Удаление кислорода редоксидами из воды энергетических установок // Журнал прикладной химии. – 1976. – № 7. – С. 1520–1524.
7. Кузнецова Н.В., Кравченко Т.А., Шаталов А.Я. Гидродинамический режим и электрохимическое поведение редоксита // Журнал прикладной химии. – 1980. – № 4. – С. 840–842.
8. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1966. – 766 с.
9. Колесников И.М. Термодинамика равновесно-неравновесных процессов в газонефтяных и физико-химических системах флюидов. – М.: Макс Пресс, 2011. – 240 с.

References:

1. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach Ye.F. *Kratkij spravochnik himika* [Quick reference of chemist]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987. 829 pp.
2. Kipriyanova Ye.S. *Nanodispersnyj material (Ag,Cu) – ionoobmennaja matrica v redkos-sorbicii molekularnogo kisloroda iz vody*. Kand. him. nauk diss. [Bifunctionality of the composite. Nanodisperse material (Ag,Cu) – ion-exchange matrix in reduction-sorption of molecular oxygen from water: Diss. for the degree of Candidate of Science (Chemistry)]. Moscow, GNTIHL (State Publishing House of Research and Technical Literature), 1952. 174 pp.
3. Kirichevskiy I.R. *Fazovye ravnovesija v rastvorah pri vysokih davlenijah* [Phase equilibria in solutions at high pressure]. Moscow, GNTIHL (State Publishing House of Research and Technical Literature), 1952. 167 pp.
4. Polipanov I.S., Sazonov A.M. *Stepen' obeskislороzhivaniya vody v jelektronоobmennыh fil'trah* [The degree of water deoxygenation in electron-exchange filters]. *Zhurnal prikladnoj himii = Applied Chemistry Journal*, 1979, Vol. 52, No. 2. P. 325–349.
5. Kuzminykh V.A., Meleshko V.P. *Priblizhennaja matematicheskaja model' smeshanno diffuzionnoj kinetiki ionnogo obmena v sisteme ionit-rastvor* [Approximate mathematical model of ionic exchange combined diffusion kinetics in the system ion-exchanger-solution]. *Zhurnal prikladnoj himii = Applied Chemistry Journal*, 1980, Vol. 53, No. 3. P. 627–634.
6. Shatalov A.Ya., Plotnikov I.M., Kravchenko T.A., Aleksandrova Z.F., Bobrinskaya G.A., Shchedrina V.B. *Udalenie kisloroda redoksidami iz vody jenergeticheskikh ustanovok* [Removal of oxygen from water by redoxides of power units]. *Zhurnal prikladnoj himii = Applied Chemistry Journal*, 1976, No. 7. P. 1520–1524.
7. Kuznetsova N.V., Kravchenko T.A., Shatalov A.Ya. *Gidrodinamicheskij rezhim i jelektrohimicheskoe povedenie redoksita* [Hydro dynamical mode and electrochemical behavior of redoxite]. *Zhurnal prikladnoj himii = Applied Chemistry Journal*, 1980, No. 4. P. 840–842.
8. Ramm V.M. *Absorbicija gazov* [Gases absorption]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 766 pp.
9. Kolesnikov I.M. *Termodinamika ravnovesno-neravnovesnyh processov v gazoneftjanyh i fiziko-himicheskikh sistema fljuidov* [Thermodynamics of equilibrium-nonequilibrium processes in gas-oil and physical-chemical fluid systems]. Moscow, MAK Press Publ., 2011. 240 pp.