

УДК 669.01

## РАЗРАБОТКА НОВОЙ МЕТОДИКИ УСКОРЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ СТАЛЕЙ В СМЕШАННОЙ СРЕДЕ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПРИСУТСТВИЕМ $\text{CO}_2$ И $\text{H}_2\text{S}$

*Т.А. Борисенкова, Е.А. Борисенкова*

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Рассматривается механизм коррозии сталей в средах с совместным влиянием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . Предложена методика испытаний сталей на коррозионную стойкость в средах с повышенным содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . Представлены результаты экспериментов в лабораторных условиях на образцах из стали 13ХФА с варьированием различных параметров (температура, время выдержки, состав среды, давление). Описаны режимы проведения испытаний и предложены оптимальные параметры проведения экспериментов.*

**Ключевые слова:** *низколегированные стали с 1 % Cr, локальная карбонатная коррозия в присутствии сульфидов, продукты коррозии, углекислая коррозия, сероводородная коррозия, лабораторные испытания.*

### **Введение**

Современная классификация коррозии в нефтепромысловых средах включает в себя три основных механизма, обусловленных влиянием растворенного в среде газа:  $\text{CO}_2$ - (углекислотная),  $\text{H}_2\text{S}$ - (сероводородная) и  $\text{O}_2$ - (кислородная) коррозия [1]. Но данная классификация не учитывает совместного влияния двух и более механизмов. В 2011 г. была опубликована статья, описывающая расширенную классификацию механизмов коррозии нефтепромыслового оборудования [2]. Согласно данной классификации коррозия нефтепромыслового оборудования включает в себя следующие механизмы: сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, локальная карбонатная коррозия, локальная карбонатная коррозия в присутствии сульфидов, карбонатная коррозия в присутствии хлоридов, биокоррозия.

Как показали исследования [3, 4, 5], на многих месторождениях, вошедших в последнюю фазу разработки, распространен механизм углекислотной коррозии в присутствии сульфидов. О поведении сталей в такой среде можно судить только по данным испытаний, проведенных в реальных условиях [2]. Методики, которая могла бы воспроизвести этот процесс в лабораторных условиях, пока не существует. В статье приведены результаты исследовательской работы, проведенной с целью разработки методики лабораторных испытаний в средах с одновременным присутствием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

### **Методы и объекты исследования**

Для проведения серии экспериментов была выбрана сталь 13ХФА (табл. 1), поведение которой изучено в различных лабораторных и реальных условиях.

---

*Татьяна Александровна Борисенкова, аспирант.*

*Екатерина Александровна Борисенкова, аспирант.*

Сталь 13ХФА – это конструкционная легированная сталь повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости. Трубы из этой стали отличаются от нефтегазопроводных труб обычного исполнения повышенной хладостойкостью, повышенной стойкостью к общей язвенной коррозии, к сульфидному коррозионному растрескиванию и образованию водородных трещин. Но поведение стали в среде с совместным содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  не изучено подробно.

Таблица 1

Химический состав стали 13ХФА

| C   | Mn  | Si  | P     | S     | Cr  | Ni   | Cu    | V     | Al    |
|-----|-----|-----|-------|-------|-----|------|-------|-------|-------|
| 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,012 | 0,003 | 0,5 | 0,07 | 0,053 | 0,053 | 0,032 |

В ходе разработки методики были использованы следующие методы исследования:

- рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов коррозии, выполнялся на установке серии «Дрон»;
- метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выполнялся на электронном микроскопе Inspect с приставкой EDAX;
- качественный анализ морфологии продуктов коррозии в сечении металлографических шлифов, вырезанных из образцов после испытания в модельной среде;
- гравиметрический метод определения скорости коррозии.

### Результаты

Разработка методики заключается в проведении серии экспериментов с варьированием различных параметров, в том числе температуры среды и концентрации коррозионно-активных газов.

Первый эксперимент проводился следующим образом: модельный раствор (3 %  $\text{NaCl}$ , 0,02 %  $\text{NaHCO}_3$ ) насыщался каждый в отдельной емкости  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , затем оба раствора передавливались азотом в одну емкость с установленными в ней образцами. Резервуар герметизировался при комнатной температуре с газовой шапкой  $\text{CO}_2$  под давлением 1,5 атм на 120 часов (5 сут). Сечение продуктов коррозии после данного эксперимента представлено на рис. 1.

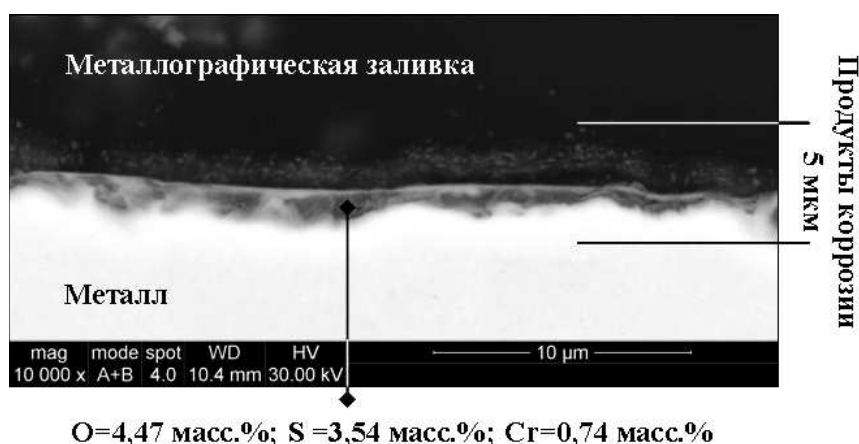


Рис. 1. Продукты коррозии в сечении образца из стали 13ХФА после лабораторных испытаний в течение 120 ч

Тонкий прокорродированный слой представляет собой смесь оксидов и сульфидов железа; кроме того, отмечено повышение концентрации хрома по сравнению с основным металлом. Карбонатов железа в продуктах коррозии не выявлено. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводился на соскобах продуктов коррозии. Было выявлено присутствие следующих фаз:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_9S_8$ . По данным гравиметрического анализа (табл. 2), средняя скорость коррозии в данном эксперименте составила 0,40 мм/год для стали 13ХФА.

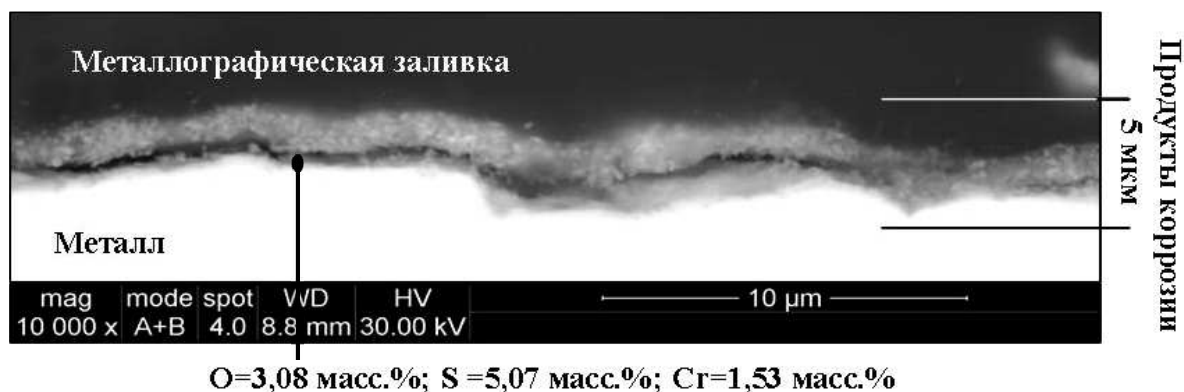


Рис. 2. Продукты коррозии в сечении образца из стали 13ХФА после лабораторных испытаний в течение 140 ч

Результаты первого эксперимента по качественным характеристикам не совпадают с результатами исследований коррозионной повреждаемости труб в реальных условиях эксплуатации в средах с совместным влиянием  $H_2S$  и  $CO_2$ . Было решено поставить следующий эксперимент. На этот раз были использованы модельные растворы двух разных типов –  $CO_2$  (3 % NaCl, 0,02 %  $NaHCO_3$ ) и  $H_2S$  (Насе тип А), они также насыщались в двух разных емкостях, затем передавливались в одну герметичную емкость с газовой шапкой  $CO_2$ . Температура получившегося раствора составила 25 °С, давление 1,5 атм. После первых суток концентрация  $H_2S$  упала и был проведен барботаж сначала  $CO_2$  – 30 мин, затем  $H_2S$  – 30 мин, вследствие чего в растворе остался только  $H_2S$ . Общее время эксперимента составило 140 ч. Как видно на рис. 2, продукты коррозии на образце также представляют собой тонкий слой ( $\approx 5$  мкм) и состоят в основном из сульфидов, что подтверждено и фазовым рентгеноструктурным анализом. Кроме того, надо отметить, что повышение концентрации хрома в продуктах коррозии несколько больше, чем в предыдущем опыте, и составляет  $\approx 1,53$  масс. %. Средняя скорость коррозии на данном образце составила 0,59 мм/год (см. табл. 2).

Следующий эксперимент проводился при температуре 60 °С; модельные растворы  $CO_2$  и  $H_2S$ , как и в первом случае, насыщались в двух разных емкостях, затем передавливались в общую герметичную емкость с газовой шапкой  $CO_2$  под давлением 1,5 атм. Длительность эксперимента составила 120 ч. Как видно на рис. 3, стали образовываться характерные локальные язвенные поражения  $\approx 11,3$  мкм, а на поверхности – осадки сульфидов железа. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал наличие карбонатов и сульфидов железа в продуктах коррозии. Этот эксперимент оказался наиболее близким к результатам исследований после эксплуатации на месторождениях.

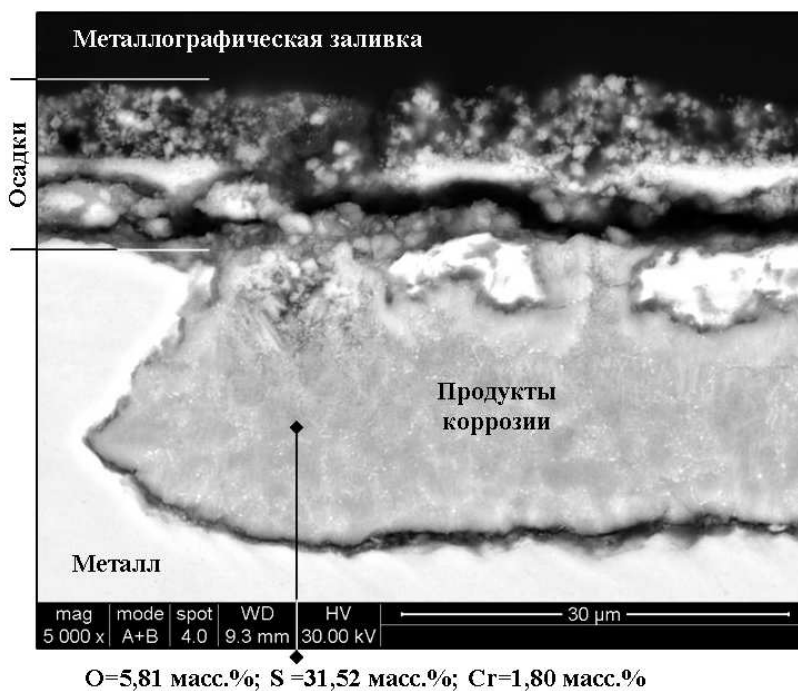
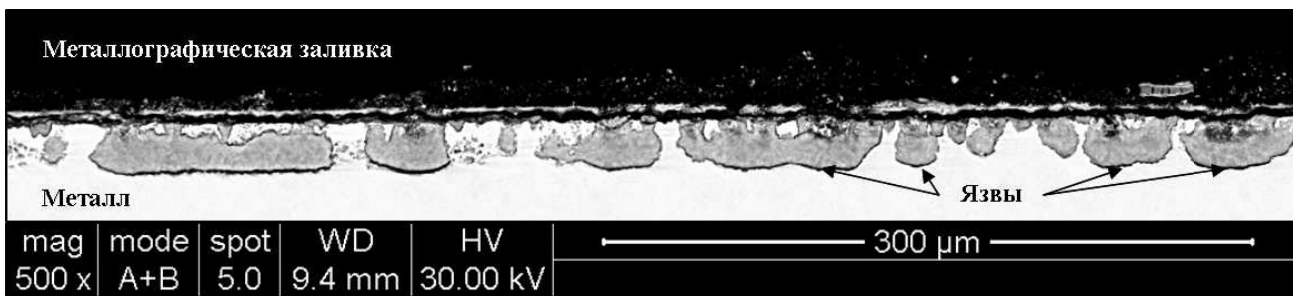


Рис. 3. Продукты коррозии в сечении образца из стали 13ХФА после лабораторных испытаний в течение 120 ч

Таблица 2

#### Параметры и результаты экспериментов

| Эксперимент | Сталь | Время, ч | Температура раствора, °С | Давление, атм | Скорость коррозии, мм/год |
|-------------|-------|----------|--------------------------|---------------|---------------------------|
| 1           | 13ХФА | 120      | 25                       | 1,5           | 0,40                      |
| 2           | 13ХФА | 140      | 25                       | 1,5           | 0,59                      |
| 3           | 13ХФА | 120      | 60                       | 1,5           | 0,57                      |

#### Выводы

1. Результаты лабораторных испытаний показали, что эксперименты 1 и 2 не дали необходимых результатов. Продукты коррозии, получившиеся после испытаний, не соответствуют результатам исследований коррозионной повреждаемости в реальных условиях эксплуатации.

2. Продукты коррозии, получившиеся после проведения эксперимента 3, соответствуют локальной карбонатной коррозии в присутствии сульфидов. Это говорит о том, что условия эксперимента соответствуют реальным условиям экс-

плутации, т. е. параметры эксперимента подобраны оптимально.

3. Необходимо дальнейшее проведение испытаний с уже определенными параметрами для создания методики.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Топольников А.С. Прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин // Коррозия: внутрискважинное оборудование. – 2011. – № 8. – С. 94.
2. Борисенкова Е.А., Борисенкова Т.А., Вережкин А.Г. Современный подход к выбору материалов для изготовления нефтегазопроводных труб в зависимости от преобладающего механизма коррозии // Черная металлургия. – 2014. – № 12 (1380). – С. 47–51.
3. Маркин А.И., Низамов Р.Э. CO<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования. – М.: ВНИИОЭНГ, 2003. – 188 с.
4. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 2005. – 331 с.
5. Маркин А.И., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 280 с.

*Статья поступила в редакцию 9 июня 2016 г.*

## DEVELOPMENT OF A NEW METHOD CORROSION TESTS STEELS IN MEDIUM WITH CONTEMPORARY ATTENDANCE H<sub>2</sub>S AND CO<sub>2</sub>

***T.A. Borisenkova, E.A. Borisenkova***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

*This paper discusses the mechanism of steel corrosion in H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> combined effect medium. The testing method of steel corrosion resistance in medium with a high content of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> is suggested. The results of samples of laboratory experiments of steel 13HFA with variation of parameters (temperature, exposure time, medium composition pressure) are given. Test conditions and optimal parameters of experiments are described.*

***Keywords:*** *steel with 1 % Cr, local carbonate corrosion with presence of sulfide corrosion products, sulfide corrosion, laboratory tests.*

---

*Tatiana A. Borisenkova, Postgraduate Student.*  
*Ekaterina A. Borisenkova, Postgraduate Student.*