

Металлургия и материаловедение

УДК 669.01

ОПЫТНО-ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В СРЕДАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ H_2S И CO_2

Т.А. Борисенкова

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

Исследование проводилось с целью сравнения результатов лабораторных коррозионных испытаний по новой разработанной методике с данными опытно-промышленных испытаний в реальных условиях. Опытно-промышленные испытания проводились на Озексуатском месторождении ООО «РН-Ставропольнефтегаз». Данное месторождение характеризуется повышенным содержанием H_2S и CO_2 в транспортируемом флюиде. Сравнительный анализ показал корреляцию лабораторных и промышленных испытаний, что подтверждает корректность выбранных параметров разработанной лабораторной методики. Сравнение проводилось на сталях марок 20, 20ФА и 13ХФА по визуальным, морфологическим и химическим признакам.

Ключевые слова: CO_2+H_2S , нефтегазопроводные трубы, продукты коррозии, промышленные испытания, лабораторные испытания.

Введение

За последние 60 лет был достигнут значительный прогресс в понимании механизмов коррозии сталей нефтегазопроводных труб в средах с повышенным содержанием CO_2 и H_2S . Если до 1990 г. основное внимание уделялось защите от сульфидной коррозии (H_2S -коррозии), то далее наиболее остро встает вопрос карбонатной коррозии из-за технологий повышения нефтеотдачи пластов и эксплуатации глубоких залежей нефти и газа, содержащих оксид углерода CO_2 [1]. Последние несколько лет все чаще встречаются среды с совместным содержанием CO_2 и H_2S , влияние которых оказывается еще более разрушительным для нефтепромышленных трубопроводов.

Внутренняя коррозия нефтепромышленных трубопроводов зависит от множества факторов: температуры и химического состава среды, давления, содержания CO_2 и H_2S , скорости потока, состава и состояния поверхности стали. Небольшое изменение одного из параметров может в значительной степени уменьшить или ускорить скорость протекания коррозии. В присутствии CO_2 скорость коррозии может быть существенно уменьшена в условиях, когда на поверхности металла образуется карбонат железа ($FeCO_3$), который создает плотную защитную пленку продуктов коррозии, препятствующих проникновению среды к поверхности металла [2]. В случае, когда в транспортируемой среде присутствует как H_2S , так и CO_2 , на поверхности металла образуется слой осадков сульфидов железа (FeS),

Татьяна Александровна Борисенкова, аспирант.

которые имеют плохую адгезию к поверхности металла и весьма рыхлую структуру, что не препятствует проникновению агрессивной среды. Таким образом, незащищенный металл подвергается агрессивному воздействию сразу двух коррозионных факторов: H_2S и CO_2 . Исследователи называют этот вид коррозии «Локальная карбонатная коррозия в присутствии сульфидов» [2]. Это самый опасный тип коррозии нефте- и газопроводов. Существуют обширные исследования в области H_2S и CO_2 коррозии, но о совместном их влиянии известно немного.

Нами ранее была разработана методика ускоренных коррозионных испытаний сталей в среде с одновременным присутствием H_2S и CO_2 [4]. Целью данной работы является сопоставление результатов лабораторных и промышленных испытаний и оценка корректности новой разработанной методики с совместным влиянием H_2S и CO_2 .

Методы и объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны три стали как наиболее часто применяемые для строительства магистральных газо- и нефтепроводов: сталь 20 – конструкционная углеродистая качественная (ГОСТ 1050-88), стали 20ФА (ГОСТ 8732-78) и 13ХФА (ГОСТ 8731-74, 8732-78) – конструкционные легированные стали (см. таблицу).

Химический состав сталей 20, 20ФА, 13ХФА, % масс. (не более)

Сталь	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al
20	0,17–0,24	0,35–0,65	0,17–0,37	0,035	0,04	0,25	0,3	0,3	–	–
20ФА	0,18–0,23	0,6–0,75	0,17–0,37	0,015	0,02	0,4	0,25	–	0,02–0,05	0,03–0,05
13ХФА	0,1	0,5	0,2	0,012	0,003	0,5	0,07	0,053	0,053	0,032

В данной работе для проведения исследований, определения морфологии и состава продуктов коррозии использовались следующие методы.

1. Опытно-промышленные (байпасные) испытания образцов нефтегазопроводных труб. Байпасный стенд представляет собой специальное инженерное сооружение в составе действующего трубопровода, конструктивно предназначенное для испытаний образцов нефтегазопроводных труб в реальных условиях эксплуатации на предмет их стойкости к воздействию факторов внутренних коррозионно-эрозионных процессов, возникающих при транспортировке перекачиваемой среды. Стенд состоит из основного трубопровода и обводной линии с последовательно соединенными испытываемыми катушками (образцами труб), включенными в линию сборного нефтепровода. Работа установки проводилась непрерывно, на всем периоде экспозиции образцов.

2. Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов коррозии на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'trA.

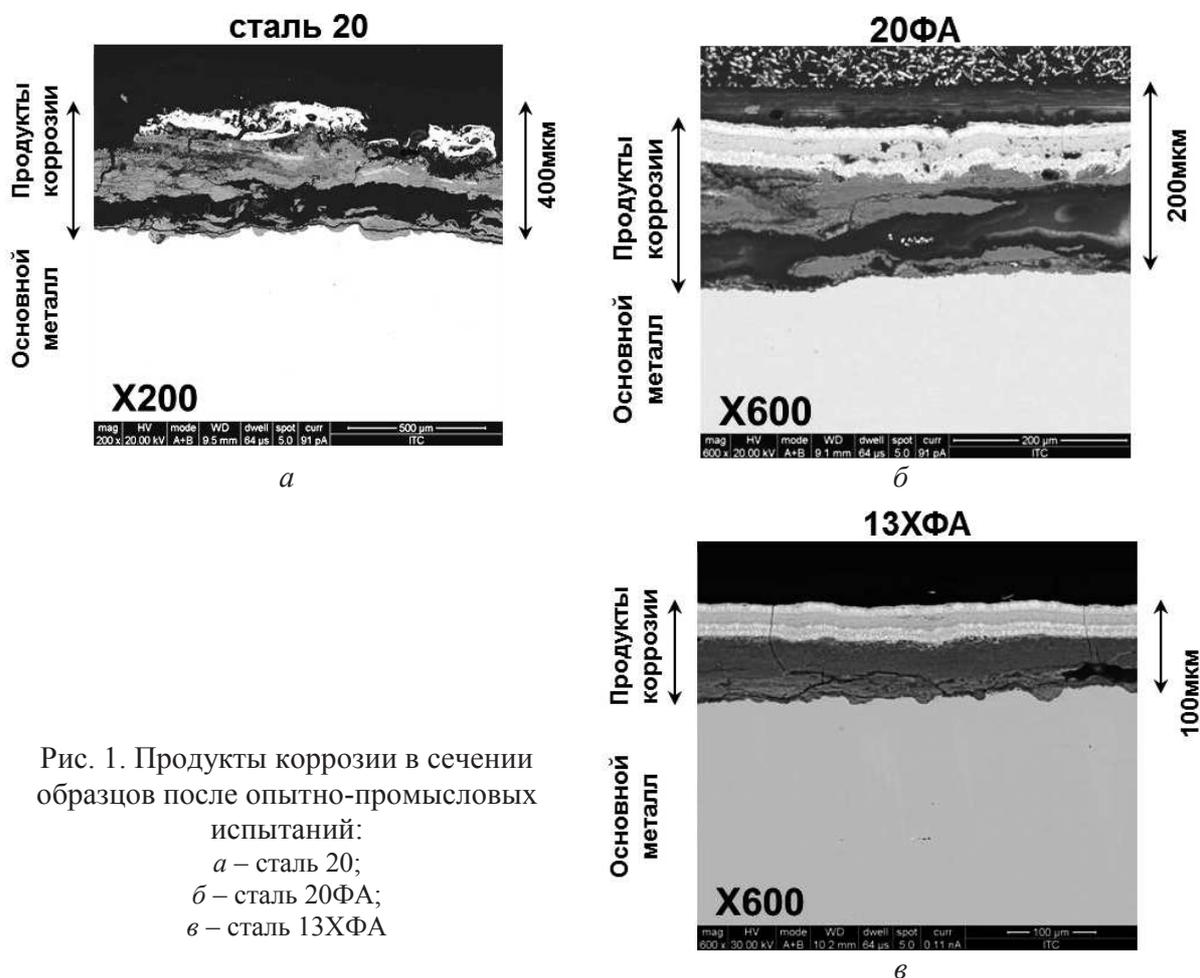
3. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Выполнялись на электронном микроскопе Inspect фирмы Fei с энергодисперсионной приставкой EDAX (качественный и полуколичественный, а также локальный рентгеноспектральный анализ в характеристическом рентгеновском излучении по отдельным химическим элементам) в сечении продуктов коррозии на металлографических шлифах, вырезанных из образцов труб.

Местом проведения опытно-промысловых испытаний было выбрано Озексуатское месторождение ООО «РН-Ставропольнефтегаз». Транспортируемая среда данного месторождения является характерной и содержит как H_2S , так и CO_2 , способные вызвать локальную карбонатную коррозию в присутствии сульфидов. Физико-химические характеристики попутной воды Озексуатского месторождения: H_2S – 0,64 мг/л, CO_2 – 75,9 мг/л, pH – 7,5, общая минерализация – 86,4 г/л, HCO_3^- – 0,171, SO_4^{2-} – 4,94, Cl^- – 48,27.

По окончании испытаний проводился демонтаж катушек с последующей их разрезкой, визуальным осмотром и инструментальным анализом.

Результаты

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии продуктов коррозии на образцах из сталей 20, 20ФА и 13ХФА после промысловых испытаний. Поверхность труб была покрыта слоем продуктов коррозии и отложений. Структура продуктов коррозии относительно плотная, на патрубках из стали 20ФА и стали 20 – более рыхлая.



На стали марки 13ХФА обнаружен слой карбонатов кальция ($CaCO_3$). Помимо карбонатов кальция ($CaCO_3$) на данном образце присутствует слой оксида железа (Fe_3O_4).

На стали марки 20ФА слой карбонатов кальция ($CaCO_3$) значительно толще, чем на стали 13ХФА с различным содержанием церия, особенно это заметно на рентгенограмме основного металла. Также на образце присутствуют оксиды железа (Fe_3O_4).

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа трубы из стали 20 показали, что слой продуктов коррозии состоит из оксидов железа (Fe_3O_4) и карбонатов кальция ($CaCO_3$).

Для более точного определения состава продуктов коррозии с внутренней поверхности исследуемых объектов был произведен анализ химического состава внутренней поверхности каждого из исследуемых объектов.

На рис. 1, *а* представлен вид сечения продуктов коррозии с нижней образующей образца трубы из стали 20ФА в упруго отраженном излучении электронов. Толщина слоя продуктов коррозии превышает 300 мкм. Продукты коррозии рыхлые, неоднородные по составу и плотности. В слое присутствуют многочисленные трещины. За прошедший срок испытаний (3 месяца) на исследуемых образцах наблюдается только общая коррозия, процесс язвообразования еще не начался.

Толщина слоя отложений на всех образцах визуально делится на две части; верхняя, светлая область представляет собой слой осадков, состоящих из сульфидов железа, под осадками располагается темный, более рыхлый слой, состоящий в основном из карбонатов и оксидов железа.

Между собой слои продуктов коррозии отличаются по морфологии и глубине коррозионного поражения. Наиболее рыхлый слой – на стали 20 (рис. 1, *б*), наиболее плотный – на стали 13ХФА (рис. 1, *в*). Это говорит о том, что в одинаковых условиях только на хромистой стали образуется плотный защитный слой продуктов коррозии.

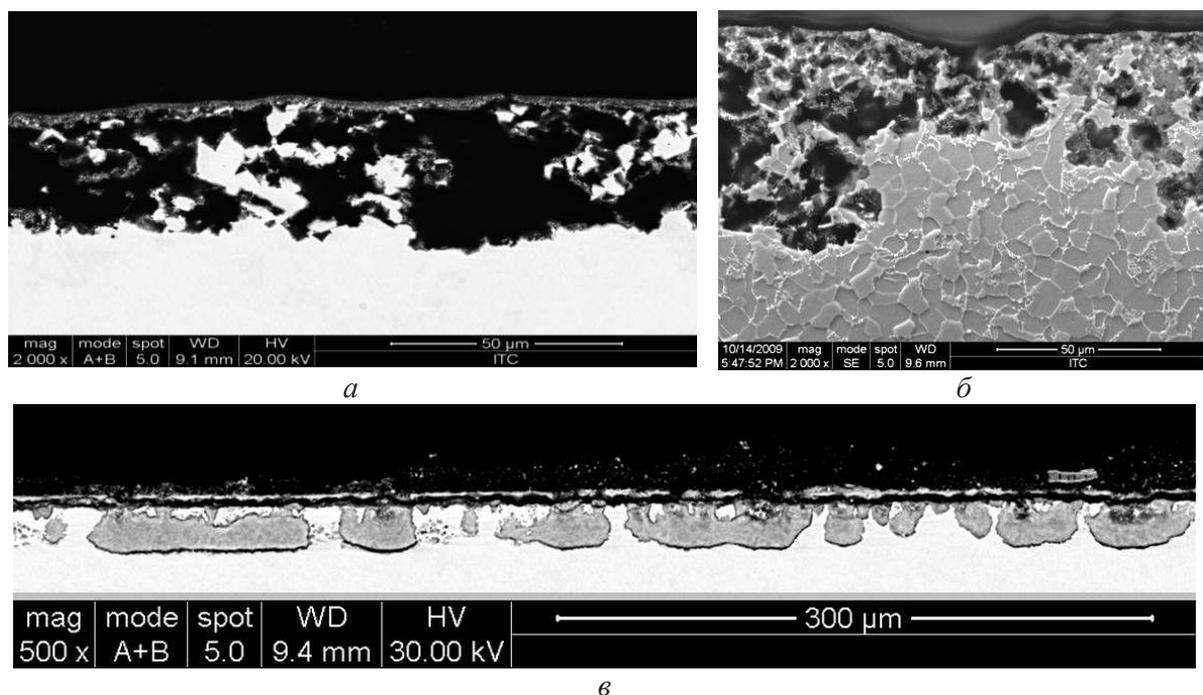


Рис. 2. Внешний вид продуктов коррозии после лабораторных испытаний в сечении образцов из сталей:
а – 20; *б* – 20ФА; *в* – 13ХФА

Схожие результаты были получены в лабораторных условиях. На рис. 2 представлены продукты коррозии в сечении образцов из стали 20, 20ФА и 13ХФА после лабораторных испытаний по разработанной ранее методике [4]. На стали 20 (рис. 2, *а*) видны незаполненные язвы под слоем сульфидов. Продукты

коррозии на стали 20ФА (рис. 2, б) представляют собой язвы под слоем сульфидов, но уже частично заполненные продуктами коррозии, в то время как на стали 13ХФА (рис. 2, в) также располагаются язвы под слоем сульфидов, но уже полностью заполненные продуктами коррозии.

Выводы

Результаты промышленных испытаний соответствуют результатам, полученным при применении разработанной лабораторной методики, т. е. параметры новой разработанной лабораторной методики являются корректными и данный вид испытаний может применяться для оценки стойкости сталей в средах с повышенным содержанием H_2S и CO_2 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Hunnik E., Pots B., and Hendriksen E.* The Formation of Protective $FeCO_3$ Corrosion Product Layers in CO_2 Corrosion. *Corrosion* // 96, 1996 (Paper No.6).
2. *Борисенкова Е.А., Борисенкова Т.А., Вревкин А.Г.* Современный подход к выбору материалов для изготовления нефтегазопроводных труб в зависимости от превалирующего механизма коррозии // *Черная металлургия*. – 2014. – № 12 (1380). – С. 47–51.
3. *Маркин А.Н., Низамов Р.Э.* CO_2 – коррозия нефтепромышленного оборудования. – М.: ВНИИО-ЭНГ, 2003. – 188 с.
4. *Борисенкова Т.А., Борисенкова Е.А.* Разработка новой методики ускоренных коррозионных испытаний сталей в смешанной среде с одновременным присутствием CO_2 и H_2S // *Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки* (в печати).

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2016 г.

THE FIELD TESTS OF PIPE STEELS IN SOLUTION WITH HIGH CONTENT OF H_2S AND CO_2

T.A. Borisenkova

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

The object of this research is to compare the results of new laboratory corrosion tests and field tests under real conditions. The field tests were carried out on the Ozeksuat's field of LLC "RN-Stavropolneftegaz". The content of H_2S and CO_2 in this field is higher another fields of LLC "RN-Stavropolneftegaz". Comparative analysis showed a correlation of laboratory and field tests. It means the chosen laboratory parameters was correct. The comparison was carried out on low-alloyed steels. There were research the visual, morphological and chemical characteristics.

Keywords: $CO_2 + H_2S$, oil and gas pipes, corrosion products, field tests, laboratory tests.

Tatiana A. Borisenkova, Postgraduate Student.