

Дослідження та методи аналізу

УДК 620.1971

ВПЛИВ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ТРУБНОЇ СТАЛІ 17Г1С

Д.Ю. Петрина

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42342,
e-mail: public@nung.edu.ua

Проблема боротьби з корозією досягнула особливої гостроти у зв'язку з великим об'ємом металовкладень в будівництво газопроводів. Однією з причин корозійного руйнування трубопроводів є наявність в продукції газових і газоконденсатних родовищ домішок сірководню, а також вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот, що в умовах високих температур і тисків обумовлює інтенсивну внутрішню корозію. Вказано, що експлуатаційне старіння сталі знижує корозійну тривалість трубопроводів.

Ключові слова: магістральний трубопровід, трубна сталь, деградація, корозійна тривалість, продукція родовищ.

Проблема борьбы с коррозией достигла особой остроты в связи с большим объемом металлоложений в строительство газопроводов. Одной из причин коррозионного разрушения трубопроводов является присутствие в продукции газовых и газоконденсатных месторождений примесей сероводорода, а также углекислого газа и низкомолекулярных карбоновых кислот, что в условиях высоких температур и давлений обуславливает интенсивную внутреннюю коррозию. Показано, что эксплуатационное старение стали снижает коррозионную стойкость трубопроводов.

Ключевые слова: магистральный трубопровод, трубная сталь, деградация, коррозионная стойкость, продукция месторождений.

Problem of corrosion control reached special acuity in view of a large amount of metal investment in construction of gas pipelines. One of the reasons of corrosion damage of pipelines is the presence of hydrogen sulphide and also carbon-dioxide and low-molecular carboxylic acids admixtures in the products of gas and gascondensate fields, which under high temperature and pressure conditions causes intensive internal corrosion. It is shown, that the operating ageing of steel reduces corrosion resistance of pipelines.

Keywords: main pipeline, pipe steel, degradation, corrosive stableness, production of fields.

Результати обстежень магістральних трубопроводів свідчать, що близько 60% їх руйнувань спричинені дією корозійного чинника, а термін безпечної експлуатації суттєво залежить від корозійної стійкості металу.

Причиною виникнення корозійних пошкоджень є зовнішня та внутрішня корозія труб. Зовнішню корозію пов'язують з одночасним впливом на метал ґрунтового середовища та експлуатаційних навантажень. Внутрішня корозія труб пов'язана з корозійною агресивністю складників середовища, що транспортуються.

В роботах [1-4] вказано, що надзвичайно агресивне середовище створюють домішки сірководню, що містяться в більшості малих газових родовищ України, а також наявні у продукції газових і газоконденсатних родовищ вугле-

кислий газ і низькомолекулярні карбонові кислоти.

Одночасно з проблемою корозії в трубопроводному транспорті за останні роки виникла ще одна проблема – деградація механічних властивостей трубопровідних сталей, що пов'язано з постійним зростанням відсотка трубопроводів з відпрацьованим нормативним терміном. До того ж експлуатація магістрального нафтопроводу впродовж двадцяти восьми років негативно впливає не тільки на механічні, але й на корозійні властивості сталей [5, 6]. Отже, щоб окреслити можливості подальшого використання трубопроводів потрібно всебічно їх обстежити. Для цього потрібен комплексний підхід, однією з важливих складових якого є визначення корозійної стійкості трубних сталей в процесі їх довготривалої експлуатації.

Перші дослідження в цьому напрямі вже зроблені. Так, в роботі [7] встановлено закономірності корозійно-механічної деградації трубопроводів у складних умовах експлуатації, зокрема вивчено вплив хімічного складу, рН середовища та рівня механічних напружень на характер перебігу корозійних процесів і показано, що збільшення рівня номінальних напружень у всіх досліджуваних модельних середовищах призводить до активізації корозійної деградації сталі трубопроводу.

Проте багато актуальних питань, пов'язаних з механізмами внутрішньотрубної корозії в трубопроводах, залишаються не дослідженими. Сюди слід віднести, в першу чергу, вплив експлуатаційних чинників (температури та тиску) на швидкість корозії трубних сталей. Тому метою даного дослідження було кількісне визначення впливу температури та тиску, а також концентрації ряду шкідливих домішок в газі на інтенсивність корозійного руйнування як неексплуатованої, так і експлуатованої сталі 17Г1С, яка широко використовується для виготовлення труб.

Досліджували зразки, вирізані з труби в стані постачання та з труби після сорокарічної експлуатації (ділянка трубопроводу "Пасічна – Долина").

Методика експериментальних досліджень наведена в роботах [1, 2].

Дослідження впливу температури і тиску на інтенсивність корозійного руйнування матеріалу газопроводу проводили в середовищі, що являло собою суміш природного газу із сірководнем концентрацією 28 мг/м³. Така величина була прийнята тому, що згідно з даними роботи [4] більшість малих газових родовищ України мають відповідну концентрацію. Спочатку робочий тиск був постійним і становив 0,1 МПа. Підвищення температури випробовувань приблизно до 350К викликає різке зростання інтенсивності корозії як неексплуатованої, так і експлуатованої сталі 17Г1С (рис. 1). Найінтенсивніше зростання швидкості корозії спостерігали в інтервалі температур 280...310К. За температури близько 350К корозійна проникність обох досліджуваних сталей досягає максимального значення. Подальше підвищення температури призводить до суттєвого зниження корозійної проникності. За даними роботи [8] це пояснюється висиханням поверхні металу. Зауважимо, що експлуатована сталь більш чутлива до корозійної деградації, ніж неексплуатована. Причому з підвищенням температури випробувань ця чутливість зростає. Так, якщо за 280К різниця між величинами проникності обох сталей становила близько 0,06 мм/рік, то за 350К – 0,2 мм/рік.

Як видно з даних, наведених на рис. 2, підвищення тиску призводить до зростання корозійної проникності. Однак ці залежності залежать також від температури випробовувань. Знову зауважимо, що експлуатована сталь 17Г1С має за всіх температур випробувань вищу чутливість за підвищених тисків до корозійної деградації, ніж неексплуатована. Чим

вищі температура і тиск під час випробування сталі, тим нижча її корозійна стійкість.

З точки зору корозійного захисту трубопроводів досить високий вміст сірки в малих газових родовищах суттєво ускладнює транспортування газу, а його спалювання спричинює досить негативний вплив на екологію довкілля.

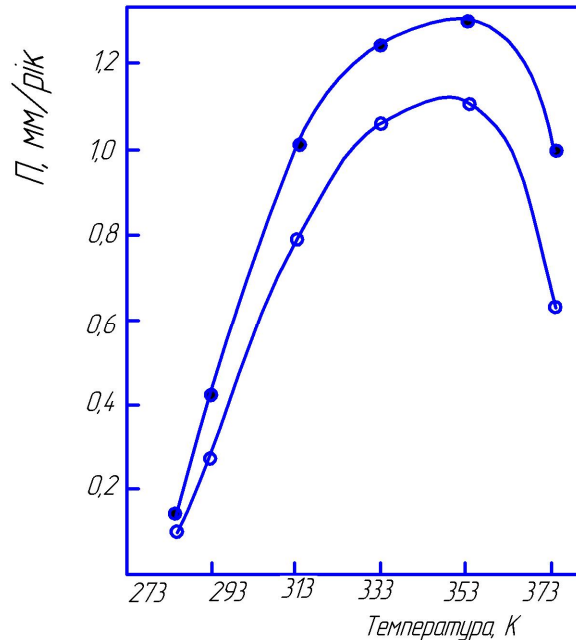
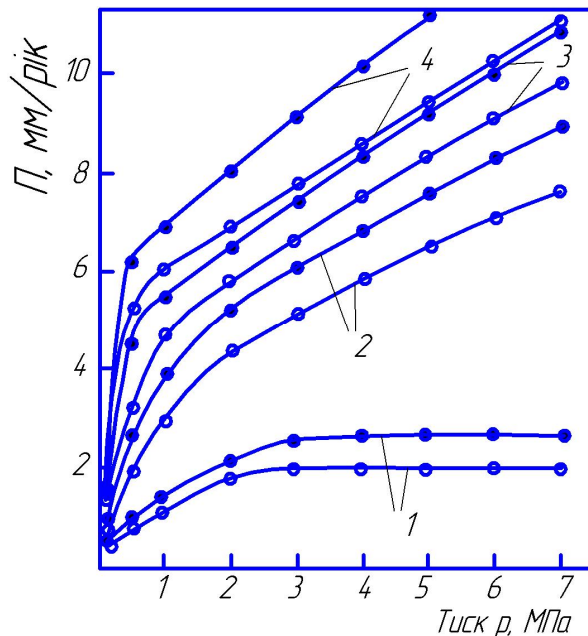


Рисунок 1 – Залежність проникності корозії неексплуатованої (○) та експлуатованої (●) сталі 17Г1С від температури



1 – 293К; 2 – 313К; 3 – 333К; 4 – 353К

Рисунок 2 – Залежність проникності корозії неексплуатованої (○) та експлуатованої (●) сталі 17Г1С від тиску корозійного середовища при різних температурах

З метою зменшення негативних ефектів при використанні газу цих родовищ в роботі [9] запропоновано змішувати газ з високим вмістом сірки з газом, що транспортується магістраллю. Оскільки газ малих родовищ видобувається в невеликих об'ємах, то утворена газова суміш матиме незначну кількість корозійно активних компонентів.

З метою забезпечення високої корозійної стійкості трубопровідних сталей визначимо допустиму концентрацію сірководню в такій газовій суміші. Оскільки критична концентрація сірководню залежить від температури та тиску, проведемо дослідження за найсприятливіших умов з точки зору корозійної стійкості (тиск становив $p = 0,1$ МПа, а температура $T = 293$ К) та найнесприятливіших умов ($p = 7$ МПа і $T = 353$ К).

З наведених на рис. 3 даних видно, що корозійна проникність сталі 17Г1С різко зростає з підвищенням тиску і температури. Експлуатована сталь більш чутлива до агресивного середовища, а також до підвищення тиску і температури. Зі зростанням концентрації сірководню в газі до певної критичної величини проникність корозії практично не змінюється. Цю величину пропонується позначити $C_{H_2S}^S$ і назвати характеристичним значенням концентрації сірководню. Як тільки концентрація сірководню перевищить величину $C_{H_2S}^S$, починається різке зростання проникності корозії.

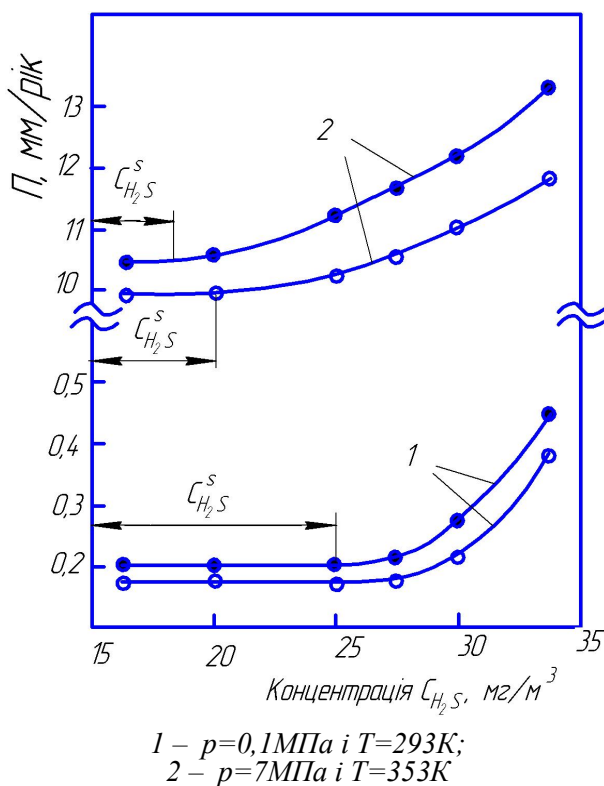


Рисунок 3 – Залежність проникності корозії неексплуатованої (○) та експлуатованої (●) сталі 17Г1С від концентрації сірководню в природному газі

За низьких значень тиску та температури (криві 1) величина характеристичного значення $C_{H_2S}^S$ для неексплуатованого та експлуатованого матеріалу труби практично не відрізняються між собою. Однак підвищення тиску та температури (криві 2) призводить до зменшення величини $C_{H_2S}^S$ для експлуатованого матеріалу порівняно з неексплуатованим. Це ще одне свідчення більш високої чутливості експлуатованої сталі до агресивного середовища.

Наведені вище результати досліджень дають підстави стверджувати, що параметр $C_{H_2S}^S$ – це характеристика системи “матеріал – середовище”, яка залежить від концентрації сірководню в природному газі, тиску та температури корозійного середовища, а також матеріалу (в даному дослідженні неексплуатованого чи експлуатованого).

Аналогічні дослідження були проведені з метою оцінки ступеня впливу карбонових кислот і CO_2 на корозію металів трубопроводів. Це дасть також можливість запланувати та застосувати діючі заходи для боротьби з корозійним руйнуванням нафтогазового обладнання.

В конденсованих водах наявні також незначні концентрації іонів йоду і бромю, величина яких становить від 1 до 10 мг/л. В такому агресивному середовищі за відсутності кисню корозійний процес активізується лише на 3...4%, тому ним можна знехтувати. Аналогічні дослідження були проведені за замовленням Богородчанського підземного управління зберігання газу. Це пов'язано з тим, що в його конденсованих водах було виявлено іони бромю, концентрація яких становила приблизно 3 мг/л, а іонів йоду практично не було. Результати досліджень були ідентичними: таке агресивне середовище не є небезпечним стосовно корозійної стійкості обладнання.

Як і у випадку залежності проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації сірководню в природному газі, так і за наявності вмісту карбонових кислот у водній фазі розвиток корозійного процесу починається, коли концентрація цих кислот досягне свого певного критичного значення за відповідних експлуатаційних умов.

Корозійну проникність сталі вивчали за різних концентрацій у водній фазі мурашиної, оцтової, пропіонової та масляної кислот.

Так, наприклад, на рис. 4 подається залежність проникності корозії неексплуатованої та експлуатованої сталей 17Г1С від концентрації оцтової кислоти. За температури 313К інтенсивний розвиток корозійного процесу починається, коли вміст оцтової кислоти у водній фазі досягає приблизно 20 мг/л. Це стосується як неексплуатованої, так і експлуатованої сталі 17Г1С. З підвищенням температури випробувань до 353К інтенсифікація корозійного процесу для неексплуатованої сталі протікає уже за концентрації приблизно 18 мг/л, а для експлуатованої сталі – за ще нижчих значень – 15 мг/л. Наведені дані свідчать, що небезпідставно вважати, що існує певне характеристичне значення

концентрації оцтової кислоти у водній фазі, перевищення якого спричиняє різке зростання проникності корозії сталі 17Г1С. Це значення позначимо через $C_{CH_3COOH}^S$ (рис. 4). Якщо концентрація кислоти у водній фазі менша за $C_{CH_3COOH}^S$, то проникність корозії знаходиться на одному рівні. Отже, можна вважати, що параметр $C_{CH_3COOH}^S$ є характеристикою системи “матеріал – середовище”, що може змінюватися залежно від матеріалу, концентрації оцтової кислоти у водній фазі, тиску та температури як експлуатаційних чинників. Аналогічно були знайдені характеристики систем, в яких середовищем слугували розчини мурашиної, пропіонової та масляної кислот.

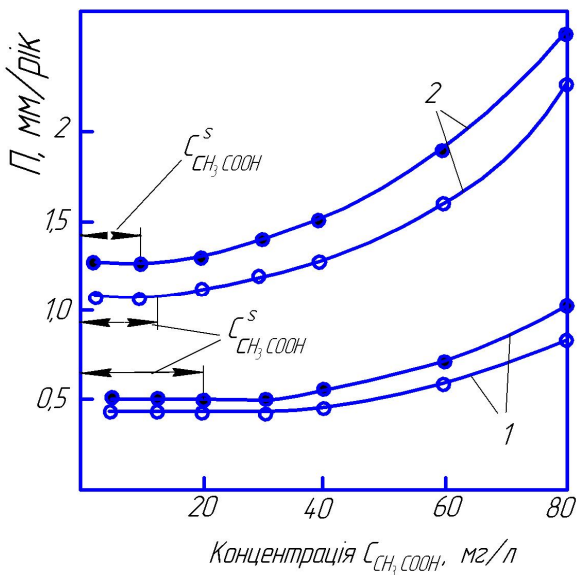


Рисунок 4 – Залежність проникності корозії неексплуатованої (○) та експлуатованої (●) сталі 17Г1С від концентрації оцтової кислоти за тиску $p=0,1$ МПа і температур 313К (1) і 353К (2)

Ці результати досліджень, а також випробування за температур 288, 303, 313, 333 і 353К названих вище розчинів кислот (рис. 5) засвідчили, що вони значно підсилюють корозійний процес. Агресивність середовища зростає в такому порядку: масляна – пропіонова – оцтова – мурашина кислота.

Зростання корозійної активності сталі 17Г1С спостерігається в розчинах кислот навіть за найнижчої температури 288К. Підвищення температури до 303К призводить до зростання корозійної проникності неексплуатованої сталі 17Г1С в 1,4 разів за присутності розчину з концентрацією мурашиної кислоти 250 мг/л. При цьому наявність розчинів оцтової, пропіонової та масляної кислот не вплинув на характер залежностей проникності корозії сталі від їх концентрації. Що стосується експлуатованої сталі, то тут спостерігається високий приріст проникності корозії не тільки в розчині мурашиної кислоти, але й в розчині оцтової кислоти. Інші розчини кислот (пропіонової та масляної) не

мали суттєвого впливу на корозійну проникність сталі. Ці факти свідчать про більш високу чутливість експлуатованої сталі до активізації корозійних процесів. З подальшим зростанням температур випробувань до 313, 333 і 353К спостерігається монотонне зростання корозійної проникності за присутності розчинів усіх кислот. Проте проникність корозії експлуатованої сталі була завжди вища, ніж неексплуатованої.

З рис. 4 і 5 видно, що залежність $P = f(C)$ має складний характер. Поки концентрація кислот не досягне свого характеристичного значення швидкість корозії практично не зростає. З подальшим зростанням концентрації карбонових кислот відбувається стрімкий ріст проникності корозії. Однак подальше підвищення концентрації кислот у розчині до 200...250 мг/л за температур випробувань 288 і 303К спричиняє сповільнення та повну стабілізацію швидкості корозії. За температур випробувань 313, 333 і 353К ця ж тенденція проявляється, коли концентрація кислот досягне значно вищих рівнів – 400...500 мг/л. Ці особливості спільні для обох типів сталі 17Г1С (неексплуатованої та експлуатованої).

Суттєво інтенсифікує корозійну проникність зростання парціального тиску CO_2 (рис. 6). Однак слід враховувати, що темп зростання корозійної проникності суттєво залежить також від температури корозійного середовища. Так, за температури 288К ріст тиску CO_2 до близько 3 МПа призводить до збільшення проникності корозії приблизно утричі для неексплуатованої та в 4 рази – для експлуатованої сталі 17Г1С. Випробування за більш високих температур (303К, 313К, 333К і 353К) зафіксували набагато інтенсивніше зростання проникності корозії з підвищенням тиску. Найбільший ріст проникності корозії (в 32 рази) спостерігали за тиску 9 МПа і температури 353К для експлуатованої сталі. Для неексплуатованої сталі за таких же умов випробувань цей приріст становив 29 разів.

Відзначимо, що за всіх досліджуваних температур агресивного середовища як для неексплуатованої, так і експлуатованої сталі 17Г1С найбільш інтенсивне зростання корозійної проникності відбувалось зі збільшенням парціального тиску CO_2 до приблизно 0,5 МПа, а відтак цей темп дещо знижується.

Зростання концентрації карбонових кислот у розчинах як індивідуально, так і спільно з вуглекислою за вимірювання електродних потенціалів зміщував їх в позитивну сторону. При цьому напруга катодної реакції послаблюється. Це вказує на те, що процес корозії досліджуваної сталі у системах “вода–вуглекислий газ–карбонові кислоти” відбувається з водневою деполяризацією. Останнє призводить до окрихнення сталі. З метою з’ясування цього питання провели випробування зразків розтягом в автоклаві [2].

Встановлено, що за концентрації карбонових кислот від 100 до 300 мг/л, тиску вуглекислоти від 0,1 до 1,1 МПа, температур агресивного

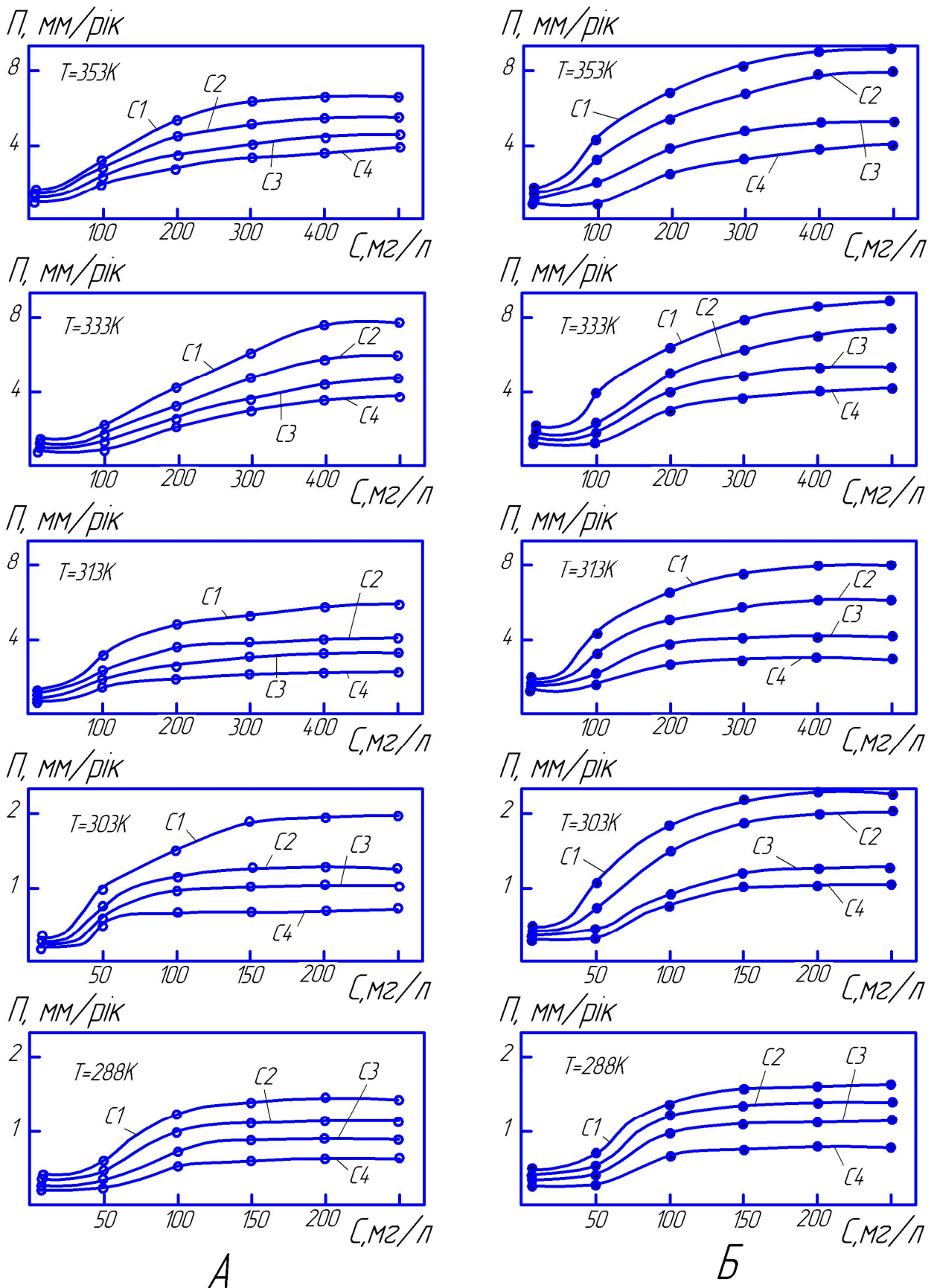
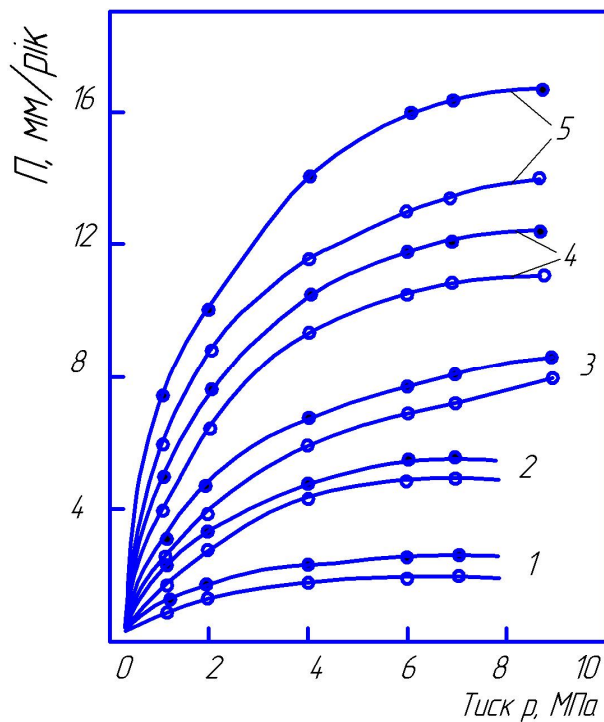


Рисунок 5 – Залежність проникності корозії неексплуатованої (А) та експлуатованої (Б) сталі 17Г1С від величини концентрації мурашиної (С1), оцтової (С2), пропіонової (С3) та масляної (С4) кислот за різних температур випробувань



1 – 288К; 2 – 303К; 3 – 313К; 4 – 333К; 5 – 353К.

Рисунок 6 – Залежність проникності корозії неексплуатованої (○) та експлуатованої (●) сталі 17Г1С від тиску CO₂ за різних температур випробувань

середовища 288...353К характеристики міцності неексплуатованої сталі не погіршуються. Проте за цих умов досліджень крихкість експлуатованої сталі дещо зростає: відносне видовження (δ_5) зразків зросло з 26,3% до 28%, а відносне звуження зменшилось з 69,2% до 63%. Зростання відносного видовження пов'язане з мікророзтріскуванням експлуатованої сталі [6]. Тому оцінювання пластичності сталі за цим параметром може призвести до хибних висновків. Що стосується відносного звуження (ψ), то ця характеристика є чутливою до оцінки впливу корозійного середовища на окрихчення експлуатованої сталі 17Г1С. Отриманий результат є ще одним доказом на користь ствердження більшої чутливості експлуатованої сталі 17Г1С до впливу корозійного середовища, ніж неексплуатованої.

Висновки. Вперше отримані кількісні характеристики інтенсивності внутрішньої корозії неексплуатованої та експлуатованої впродовж сорока років сталі 17Г1С в різних робочих середовищах за різних концентрацій агресивних домішок в газі, температур і тисків. Показано, що корозійні та механічні характеристики експлуатованого металу чутливіші до впливу корозійного середовища, ніж неексплуатованого.

На родовищах, у продукції свердловин яких виявлені вуглекислота та органічні кислоти, неприпустимо обмежуватись тільки визначенням величини парціального тиску CO₂, а необхідно проводити дослідження водних кон-

денсатів для встановлення концентрації кислот і значень рН.

В подальших дослідженнях необхідно провести оцінку працездатності та залишкового ресурсу труб з терміном експлуатації понад двадцять років у зв'язку з корозійними пошкодженнями їх внутрішньої поверхні.

Література

1 Крижанівський Є. Вплив параметрів перекачування сірководневих газів на корозійну тривкість трубної сталі / Є. Крижанівський, Ю. Петрина, В. Рудко, О. Онищук, Д. Петрина // *Машинознавство*. – 2003. – № 6. – С. 24-26.

2 Петрина Д.Ю. Вплив низькомолекулярних карбонових кислот на вуглекислу корозію трубних сталей / Д.Ю. Петрина, О.О. Онищук, Я.І. Савчук // *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. – 2004. – № 2. – С. 28-32.

3 Технічний та екологічний ризики при експлуатації магістральних нафтопроводів / Я.М. Семчук, Г.М. Кривенко, Л.Т. Гораль, Р.М. Говдяк // *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. – 2001. – № 1. – С. 68-70.

4 Мартинюк О.Т. Розробка технології транспорту сірководневих газів малих родовищ України: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.15.13 “Нафтогазопроводи, бази та сховища” / О.Т. Мартинюк. – Івано-Франківськ, 2003. – 19 с.

5 Слободян З.В. Корозійна тривкість трубної сталі у нафто-водних середовищах / З.В. Слободян, Г.М. Никифорчин, О.І. Петрушак // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2002. – № 3. – С. 93-96.

6 Роль підтоварної води в корозійно-водневій деградації сталі магістрального нафтопроводу / [Г.М. Никифорчин, З.В. Слободян, О.Т. Цирульник та ін.]: *Матеріали 8-ої Міжнародної науково-практичної конференції [“Нафта і газ України-2004”]* (Судак, 29 вересня – 1 жовтня 2004 р.). – Київ, 2004. – Т. 2. – С. 165-166.

7 Побережний Л.Я. Закономірності корозійно-механічної деградації трубопроводів у складних умовах експлуатації: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.15.13 “Трубопровідний транспорт, нафтогазосховища” / Л.Я. Побережний. – Івано-Франківськ, 2008. – 34 с.

8 Марченко А.Ф. Почвенная коррозия трубопроводной стали и магистральных трубопроводов / А.Ф. Марченко // *Строительство трубопроводов*. – 1995. – № 1. – С. 29-34

9 Грудз В.Я. Моделирование процесів змішування газів у газопроводі / В.Я. Грудз, О.Т. Мартинюк // *Нафтова і газова промисловість*. – 2000. – № 5. – С. 51-52.

Стаття надійшла до редакційної колегії

21.06.10

Рекомендована до друку професором Грудзом В.Я.