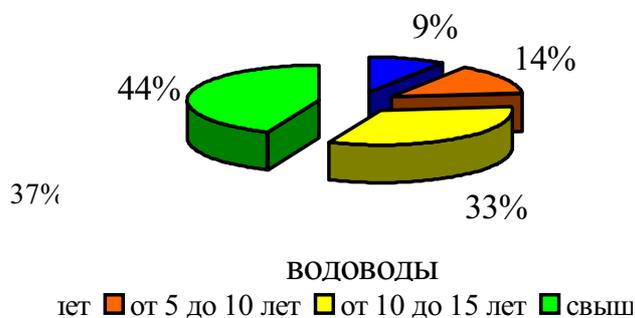


## КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ ОАО «БЕЛКАМНЕФТЬ»

Князев В.Н., Нагаев Р. Ф. (ОАО «Белкамнефть»),

Емельянов А.В., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б., Шайдаков В.В. (УГНТУ)

При разработке Вятской площади Арланского месторождения наибольшее количество аварийных ситуаций возникает на трубопроводах системы поддержания пластового давления (ППД) и нефтесбора. В эксплуатации ОАО «Белкамнефть» находится около 800 км трубопроводов различного назначения, среди которых: 49 % - сборные нефтепроводы и выкидные линии; 43 % - водоводы сточных вод высокого давления; 6 % - водоводы сточных вод низкого давления; 2 % - водоводы пресной воды. Возрастной состав, представленный на рис. 1, указывает на необходимость ближайшей замены труб с одновременной разработкой эффек-



тивной стратегии их противокоррозионной защиты.

Рис. 1 – Возрастной состав трубопроводов

В настоящее время для борьбы с коррозией в ОАО «Белкамнефть» используются два основных способа:

- 1) футеровка поверхностей трубопровода полиэтиленом;
- 2) ингибирование коррозионных сред.

Основной причиной разрушения трубопроводов является коррозионно-эрозионный износ внутренней поверхности фасонных частей (отводов, тройников, переходников и др.). Вид коррозионно-эрозионного поражения образцов-свидетелей, экспонировавшихся в течение 60 суток, представленный на рис. 2. показывает, что для образцов-свидетелей характерно разрушение поверхности со стороны движения потока.



Рис. 2 - Вид образцов-свидетелей, экспонировавшихся на опытном участке

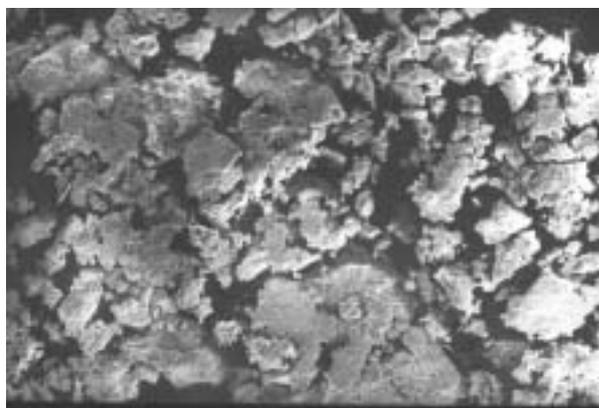
Коррозионно-эрозионное воздействие среды начинается с момента преобладания инерционных сил потока над силами адгезии нерастворимых продуктов, образующихся в результате коррозии, которые обладают экранирующими защитными свойствами. Наличие твердых частиц в жидкости обуславливает коррозию, механизм которой охватывают две схемы: 1) увеличение конвектируемой массы на границе «транспортируемая среда - металл» позволяет твердым частицам разрушать диффузионный слой, образующийся вблизи границы; 2) эрозионное разрушение защитной пленки, образованной на металле продуктами коррозии. Кроме того, большое значение имеют содержание механических примесей в потоке и угол атаки последнего на поверхность металла. Наибольшее воздействие на коррозионный износ оказывают углы атаки от 10 до 40 град. (с максимумом при угле 20 град.).

В составе механических примесей, содержащихся в перекачиваемых средах ОАО «Белкамнефть», доминируют ионы железа (табл. 1).

Таблица 1 – Компонентный состав механических примесей

| Содержание элементов, % вес. |     |     |     |     |      |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Al                           | Si  | Ca  | Na  | K   | Fe   | Cl  | Mg  | Ti  | S   | Ba  | Mn  | Cu  |
| 1,3                          | 3,3 | 3,8 | 0,9 | 0,3 | 80,1 | 2,8 | 0,9 | 0,1 | 5,3 | 0,5 | 0,1 | 0,5 |

По данным микроструктурного и рентгеноструктурного анализа, проведенных в Уфимском филиале ЮганскНИПИнефть, в составе механических примесей в основном преобладают соединения железа в виде полисульфидов чешуйчатой формы размером частиц более 100 мкм (рис. 3). В меньшем количестве присутствуют аморфные оксиды кремния и алюминия, а также карбонаты кальция.

Рис. 3 - Микроструктура сульфидов железа (увеличение  $\times 100$ )

Коррозионная активность транспортируемых по промысловым трубопроводам сред низкая, хотя казалось бы для высокоминерализованных вод, содержащих агрессивные компоненты ( $H_2S$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) (табл. 2) стоит ожидать большего.

Таблица 2 – Химический состав и свойства перекачиваемых сред

| Показатель                           | Система нефтесбора | Система ППД |
|--------------------------------------|--------------------|-------------|
| PH                                   | 6,25               | 6,20        |
| Cl <sup>-</sup> , мг/л               | 158596,50          | 161280,00   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л | 523,17             | 407,50      |
| Ca <sup>2+</sup> , мг/л              | 10566,67           | 10900,00    |

Продолжение таблицы 2

| Показатель                             | Система нефтесбора | Система ППД |
|--|--------------------|-------------|
| Mg <sup>2+</sup> , мг/л                | 3485,87            | 2979,20     |
| K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup> , мг/л | 83872,26           | 84997,04    |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л   | 162,67             | 155,55      |
| Общая минерализация, мг/л              | 257207,14          | 260719,29   |
| H <sub>2</sub> S, мг/л                 | 7,11               | 19,55       |
| O <sub>2</sub> , мг/л                  | 0,07               | 0,10        |
| CO <sub>2</sub> , мг/л                 | 0,86               | 1,28        |
| Удельный вес                           | 1,18               | 1,18        |
| Сухой остаток, мг/л                    | 293400,00          | 301490,00   |

Проведенные замеры скорости коррозии в анализируемых средах в лабораторных и промышленных условиях (см. табл. 3) показывают, что по ГОСТ 13819-68 сталь 20 стойкая в данных средах.

Таблица 3 – Скорость коррозии образцов металла, мм/год

| В лаборатории           |                          | На стенде | Натурные испытания |
|-------------------------|--------------------------|-----------|--------------------|
| Реальная пластовая вода | Модельная пластовая вода |           |                    |
| 0,093                   | 0,092                    | 0,024     | 0,010              |

Лабораторные испытания проводили потенциодинамическим методом с помощью потенциостата EP 20A (Польша) и методом поляризационного сопротивления на коррозиметре «Карратер» в водной фазе реальной водонефтяной эмульсии. Стендовые испытания по замеру скорости общей коррозии осуществляли согласно РД 39-3-611-81. Коррозионной средой служила сточная вода системы ППД.

Низкие значения скорости коррозии стали могут быть связаны с наличием в среде некоторого остаточного количества применяемого ингибитора коррозии. Для проверки этого предположения в лабораторных условиях провели исследова-

ние скорости коррозии стали в модельной среде, имитирующей по составу реальные среды (табл. 2). Оказалось (см. табл. 3), что скорости коррозии стали в реальной и модельной средах практически одинаковы. Это с высокой степенью достоверности свидетельствует об отсутствии ингибитора в пластовой воде на выходе из скважины.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые для стали 20 в неингибированной среде. Их качественный анализ показывает, что скорость коррозионного процесса в перекачиваемых средах преимущественно определяется стадией анодной реакции ионизации металла, то есть коррозия протекает с катодным контролем.

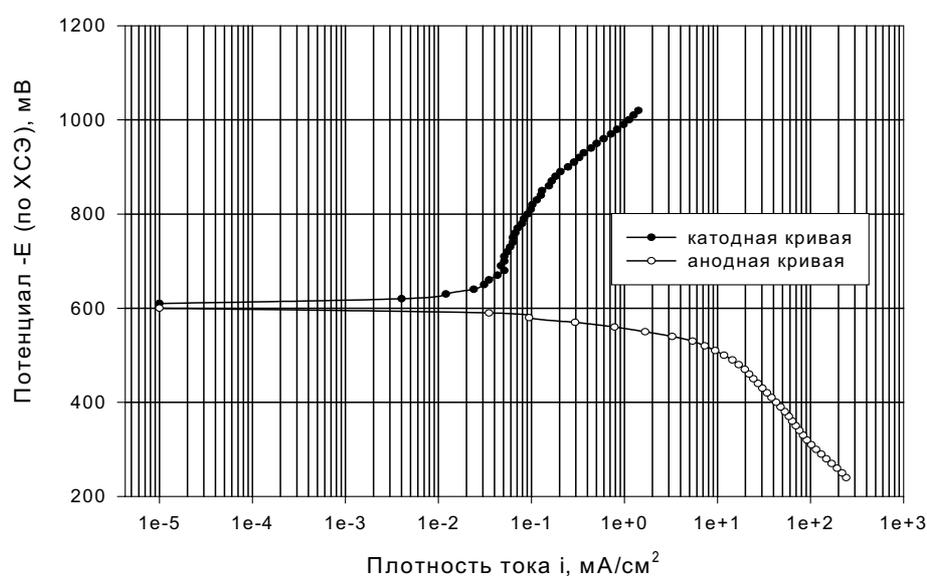


Рис. 4 – Поляризационные кривые для стали 20

Обводненный сероводород вызывает разрушение технологического оборудования и трубопроводов в результате интенсивной электрохимической коррозии и водородного охрупчивания металла [1]. Современные представления о стимулирующем влиянии сероводорода на протекание электродных реакций основаны на предположении о каталитическом воздействии образующегося промежуточного адсорбционного комплекса  $\text{Fe}(\text{HS})_{\text{адс}}$ . При этом анодная реакция ускоряется за счет ослабления связей между атомами поверхностных слоев металла, а катодная

- в результате функционирования так называемых «сульфидных мостиков»  $\text{HS}^-_{\text{адс}}$ , облегчающих водородную деполяризацию [2].

Скорость коррозии стали 20 линейно зависит от концентрации сероводорода при  $C_{\text{H}_2\text{S}} = 0,6-2,5$  г/л и монотонно снижается при повышении pH коррозионной среды от 1 до 6.

Отмечено увеличение скорости коррозии стали (%: 0,4 C; 0,75 Mn; 0,04 P; 0,05 S) при росте концентрации сульфид-иона в нейтральных и щелочных средах [3]. Полученные закономерности связывают с образованием на поверхности металла полисульфидных пленок, обладающих различными защитными свойствами. Структура и защитные свойства этих пленок зависят от условий их образования, но главным образом - от количества сероводорода в среде. При концентрации сероводорода до 2 мг/л полисульфидная пленка состоит в основном из троилита  $\text{FeS}$  и пирита  $\text{FeS}_2$  с размерами кристаллов до 20 нм, а при концентрации от 2 до 20 мг/л в пленке появляется небольшое количество канзита  $\text{Fe}_9\text{S}_8$ . Такие пленки обладают хорошими защитными свойствами. При концентрации сероводорода выше 20 мг/л в продуктах коррозии преобладает канзит. Размеры кристаллов увеличиваются до 75 нм и защитная пленка разрыхляется, играя роль катода по отношению к ювенильной поверхности стали [4].

В средах ОАО «Белкамнефть» содержание сероводорода, как правило, не превышает 20 мг/л (табл. 2), в результате чего на поверхности металла должны образовываться нерастворимые полисульфиды железа, состоящие из троилита и пирита. Это подтверждается результатами ревизии образцов-свидетелей, находившихся в водонефтяной эмульсии системы нефтесбора в течение 40 суток.

В ходе осмотра образцов-свидетелей коррозионных повреждений металла не выявлено (рис. 5). Образцы покрыты темной сплошной пленкой, характерной для троилита и пирита.



Рис. 5 – Внешний вид образцов-свидетелей до (1) и после экспозиции в водонефтяной эмульсии (2) и в модельной среде NACE (3) в течение 40 суток

Низкое содержание сероводорода в средах ОАО «Белкамнефть» можно связать с их высокой минерализацией (до 260 г/л, табл. 2), уменьшающей его растворимость.

Известна экстремальная зависимость скорости коррозии стали от минерализации среды [1]. Снижение скорости коррозии по мере роста минерализации автор связывает с уменьшением растворимости кислорода и сероводорода в воде, затруднением диффузионных процессов подвода деполяризатора к металлической поверхности и падением скорости разряда молекул кислорода.

Аналогичный результат получен в ходе исследования влияния концентрации NaCl (от 0,5 до 250 г/л) на скорость коррозии Ст 3 в насыщенном  $H_2S$  и  $CO_2$  (5/2) растворе воды при температуре 40 °С [5]. Установлено, что максимальная скорость коррозии наблюдается при концентрации NaCl 50 г/л. По мнению авторов, первоначальный рост скорости коррозии стали связан с разрушением сульфидной пленки при увеличении концентрации NaCl, а последующее ее уменьшение – с блокированием активных участков корродирующего металла хлор-ионами и снижением растворимости  $H_2S$  при возрастании минерализации.

Анализ химического состава коррозионных сред, проведенный в ОАО «Белкамнефть», показал значительное содержание в них ионов хлора (около 160 г/л), которые при такой концентрации могут ингибировать коррозию даже при образо-

вании на поверхности металла рыхлой пленки полисульфидов железа (за счет блокирования активных участков поверхности) [1,5].

Вторым после сероводорода по агрессивности компонентом нефтепромысловых сред является кислород. Его присутствие в сероводородсодержащей среде часто является причиной резкого возрастания скорости коррозии стали за исключением тех случаев, когда происходит взаимодействие этих газов. При содержании в среде трех частей  $O_2$  и двух частей  $H_2S$  полная нейтрализация кислорода происходит за первые 24 часа испытаний [6]. В ОАО «Белкамнефть» содержание кислорода в воде незначительно (от 0,07 до 0,1 мг/л), вследствие чего он не может вызвать активное усиление коррозии. Низкое содержание кислорода в воде можно связать с отсутствием подпитки последней пресными водами (за исключением канализационных стоков) и других его источников.

Коррозионная среда ОАО «Белкамнефть» содержит большое количество растворенных солей, которые также влияют на скорость коррозии.

Соли, способствующие уменьшению pH коррозионной среды ( $Na_2S$ ,  $Na_2CO_3$ ), препятствуют охрупчиванию сталей вследствие торможения реакции водородной деполяризации [7]. Анионы галогенидов, хорошо адсорбирующиеся на стали, уменьшают охрупчивание примерно на 15 %. Увеличение концентрации гидросульфид-ионов с ростом pH не приводит к повышению охрупчивания стали. Отмечено, что в воде при  $P_{H_2S} = 0,1$  МПа происходит предельное заполнение металлической поверхности промежуточным комплексом  $Fe(HS^-)_{адс}$ , способствующим наводороживанию. В результате конкурентной адсорбции анионов галогенидов и гидросульфид-ионов поверхностная концентрация комплекса  $Fe(HS^-)_{адс}$  снижается, приводя к уменьшению наводороживания и охрупчивания стали. Двухвалентные катионы солей в сероводородсодержащих средах значительно сильнее препятствуют охрупчиванию стали, чем одновалентные [8]. Это связано с повышением pH среды при гидролизе солей двухвалентных металлов, а также с тем, что двухвалентные катионы снижают растворимость сероводорода вследствие их более высокой степени гидратации.

Водная среда, содержащая растворенную углекислоту, является агрессивной, если ее количество выше, чем требуется для поддержания растворимости карбоната кальция, а парциальное давление углекислоты выше 0,02 МПа. В пла-

стовых и сточных водах ОАО «Белкамнефть» количество углекислоты незначительно, и оно не приводит к ускорению коррозии. Исследования на содержание в перекачиваемых средах сульфатвосстанавливающих бактерий показали их отсутствие.

#### Выводы:

1. При существующей минерализации сред (до 300 г/л) общая коррозия металла затруднена вследствие ограниченной растворимости в них агрессивных газов и по причине замедления диффузионных процессов в условиях вязкой среды.

2. Сероводород при концентрации в коррозионной среде до 20 мг/л способствует образованию на поверхности металла защитных фазовых пленок полисульфидов железа.

3. Содержание кислорода в анализируемых средах незначительно (следы), в результате чего не происходит активации коррозионного процесса за счет кислородной деполяризации.

4. Ионы хлора при концентрации 160 г/л даже в случае образования на поверхности стали рыхлых пленок сульфидов железа выступают в качестве ингибиторов коррозии за счет блокирования активных участков металла.

5. Коррозионно-эрозионный износ внутренней поверхности трубопроводов существенно снижает их долговечность. Это выдвигает на первое место необходимость выделения из транспортируемой жидкости механических примесей (сульфидов железа, песка и др.).

6. Вызывает сомнение целесообразность защиты внутренней поверхности труб как футеровкой полиэтиленом, так и ингибированием перекачиваемых сред.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Недра», 1976, 192 с.

2 Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах // Защита металлов. - 1980.-Т. 16, № 3. - С. 285 – 300.

- 3 Gupto D.V. Corrosion behavior of 1040 carbon steel I Effect of pH and sulfide ion concentrations in aqueous petrol and alkaline solutions at room temperature //Corrosion.-Vol. 37, № 11. - P. 611 - 616.
- 4 Саакян Л.С., Ефремов А.Н. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. - М.: Недра, 1982. - 227 с.
- 5 Шелехова А.И., Шпарбер И.С., Шрейдер А.В. Коррозионная стойкость некоторых марок сталей в высокоминерализованных агрессивных средах, содержащих сероводород и углекислый газ //РНТС. Сер. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». - М.: ВНИИОЭНГ, 1972. - Вып. 8. - С. 4 - 8.
- 6 Klein L. H<sub>2</sub>S-cracking resistance of 420 stainless steel tubulars //Materials Performance - 1984. - Vol. 23, N 40 - P. 29 – 34.
- 7 Лубенский А.П. Влияние анионного состава солевых растворов сероводорода на охрупчивание углеродистой стали // РНТС. Сер. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». - М.: ВНИИОЭНГ, 1983. - Вып. 9. - С. 1-2.
- 8 Лубенский А.П. Охрупчивание углеродистых сталей в солевых водных растворах сероводорода // РНТС. Сер. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». - М.: ВНИИОЭНГ, 1982. - Вып. 11. - С. 1 - 2.