

УДК 620.193/.197:622.692.4:622.691.2

Л.П. ХУДЯКОВА, кандидат техн. наук
ГУП «Институт проблем транспорта энергоресурсов»

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕРОВОДОРОДА
НА КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОНСТРУКЦИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРУБОПРОВОДОВ
И РЕЗЕРВУАРОВ**

*Исследование влияния сероводорода на ток диффузии водорода
в металле*

Испытания исследуемых сталей были проведены в средах нефти и воды при разных концентрациях сероводорода. Для приближения условий испытаний к натуральным в качестве рабочей среды в опытах использовалась нефть Тенгизского месторождения, отобранная из пятислойного пробоотборника, установленного на технологическом трубопроводе НПС «Атырау».

Пробы были отобраны в специальные пробоотборники конструкции ИПТЭР, исключаящие контакт нефти с воздухом.

При проведении исследований влияния содержания сероводорода на наводороживание при высоких давлениях выяснилось, что ввиду значительной толщины образца (порядка 7 мм) увеличивается время установления фонового тока и время установления стационарного тока проникновения водорода.

Процесс диффузии водорода при малых концентрациях H_2S в водной среде протекает более интенсивно, чем при коррозии в нефти (рисунок 1). Как следует из графика, стационарный ток проникновения водорода $I_{ст}$ при коррозии в растворе $NaCl$ в 5-10 раз больше, чем при коррозии в нефти, что свидетельствует об ингибирующем влиянии нефти.

Опасность водородоиндуцированного растрескивания оценивалась в соответствии с таблицей 1 [1].

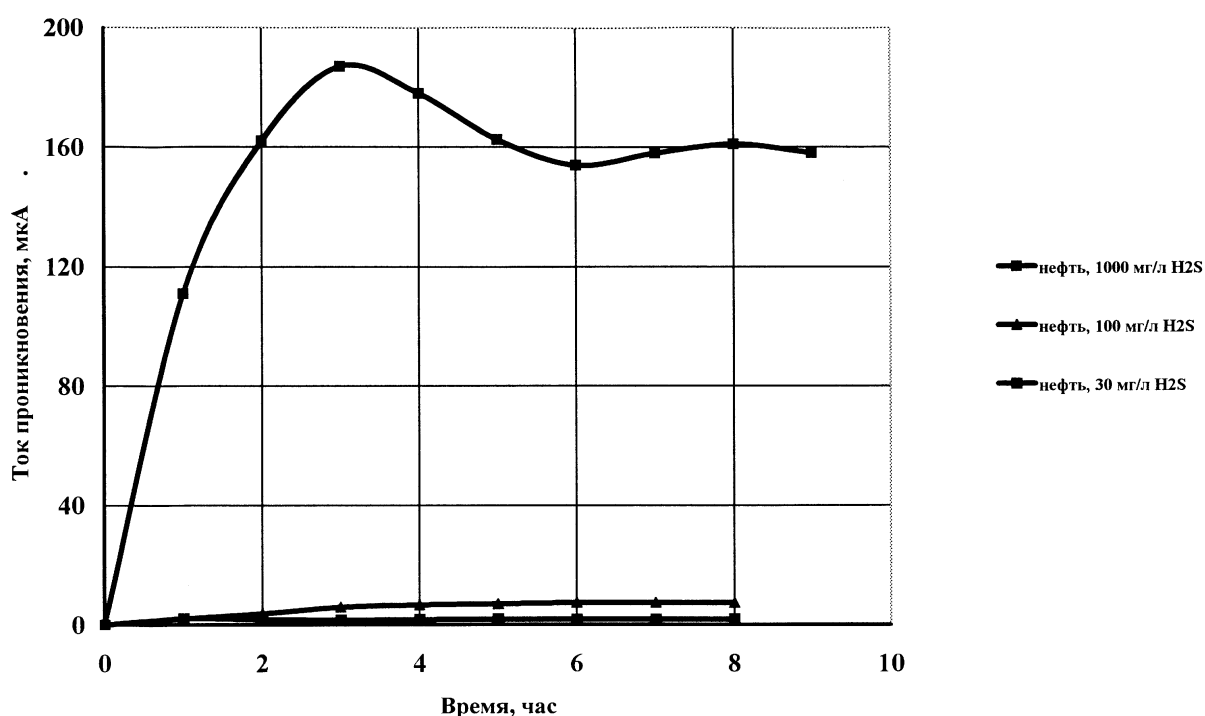


Рисунок 1 – График зависимости тока проникновения водорода от среды

Таблица 1 – Степень опасности водородоиндуцированного растрескивания в зависимости от скорости диффузии водорода

Опасность разрушения	Скорость диффузии водорода, $см^3/см^2 \cdot сут$
Пренебрежительно малая	Менее 0,0039
Незначительная	0,0039-0,0155
Умеренная	0,0155-0,0234
Большая	Более 0,0234

При анализе зависимости тока проникновения водорода от времени (рисунок 1) для концентраций H_2S 30 и 100 ppm в нефти (что соответствует 10 и 30 ppm H_2S в растворе NaCl) обращает на себя внимание тот факт, что уже при концентрации H_2S в нефти 100 ppm процесс наводороживания приобретает опасный характер.

Из проведенных опытов можно сделать следующие выводы.

- Значения скорости диффузии водорода при содержании сероводорода в нефти до 10 ppm находится в области пренебрежительно малой опасности водородоиндуцированного растрескивания металла.
- При повышении концентрации сероводорода в нефти до 50 ppm значения скорости диффузии водорода переходят в область незначительной опасности водородоиндуцированного растрескивания металла.
- Повышение концентрации сероводорода до 100 ppm приводит к предельным значениям «области умеренной опасности» водородного разрушения.
- Стационарный ток проникновения водорода $I_{\text{ст}}$ при коррозии в растворе NaCl в 5-10 раз больше, чем при коррозии в нефти, что свидетельствует об ингибирующем влиянии нефти.

С целью оценки влияния нефти, содержащей сероводород в концентрациях, превышающих допустимые по ТУ, на наводороживание стали были испытаны нефти, содержащие до 1000 ppm сероводорода, и водные 1 %-ные растворы NaCl с концентрацией сероводорода до 2000 ppm (рисунки 2-4).

Показано, что увеличение концентрации H_2S в нефти от 100 до 1000 ppm приводит к резкому росту стационарного тока поникновения $I_{ст}$ от 7-8 мкА до 160 мкА (рисунок 2).

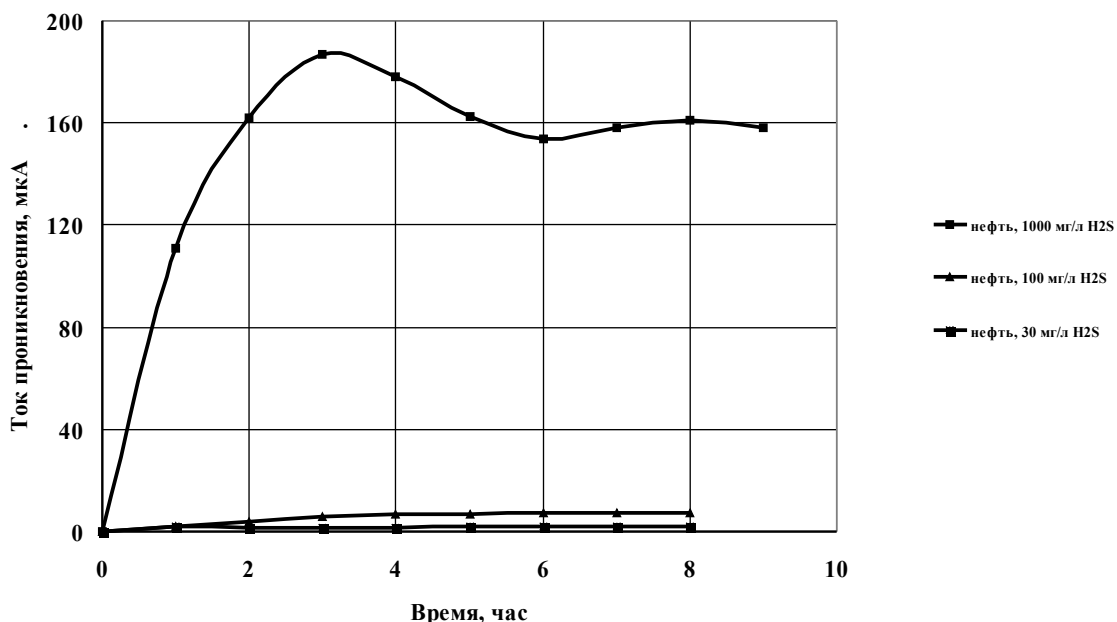


Рисунок 2 – Графики зависимости тока проникновения водорода от концентрации сероводорода в нефти

На рисунке 3 приведены графики зависимости водородопроницаемости от концентрации H_2S в 1 %-ном растворе NaCl. Как следует из графика, при концентрации сероводорода 2000 ppm имеется ярко выраженный пик с $I_{max} = 1600$ мкА, что свидетельствует о том, что при более низких концентрациях H_2S защитная сульфидная пленка на поверхности металла образуется быстрее и/или более эффективна. Изменение концентрации сероводорода в пределах 150-1000 ppm не оказывает заметного влияния на ток проникновения, который меняется в пределах 160-190 мкА.

Сравнение данных (рисунок 4), полученных из опытов на 1 %-ном растворе NaCl и нефти, позволяет сделать вывод, что ингибирующее действие нефти на процесс наводороживания проявляется при концентрациях сероводорода ниже 100 ppm. При концентрациях сероводорода 1000 ppm различие в значениях $I_{ст}$ отсутствует ($I_{ст} = 160...165$ мкА).

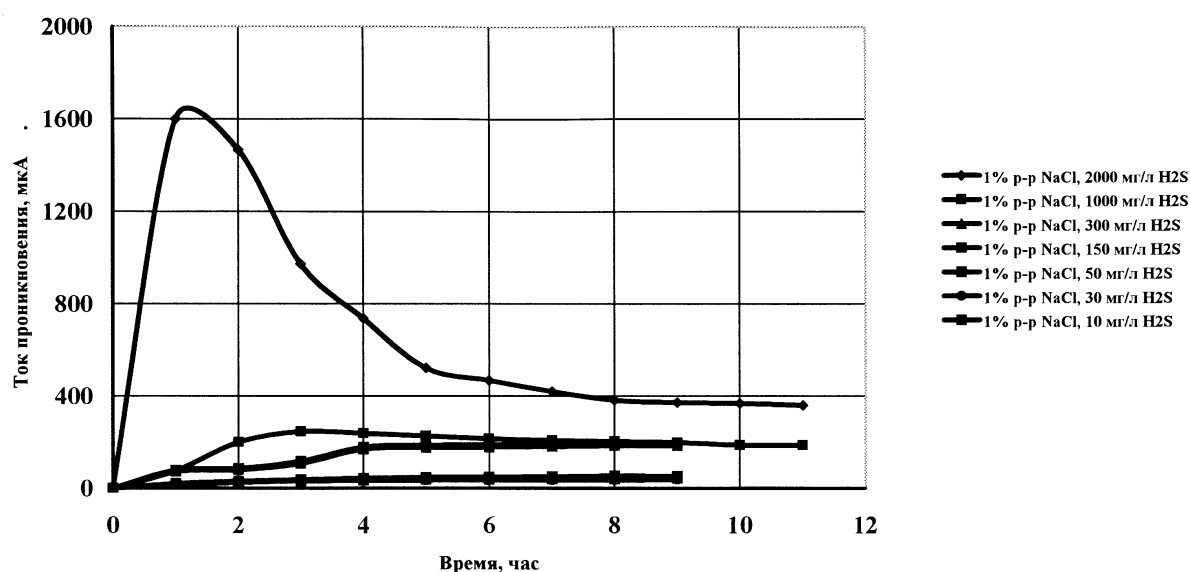


Рисунок 3 – Графики зависимости тока проникновения водорода от концентрации сероводорода в водной фазе

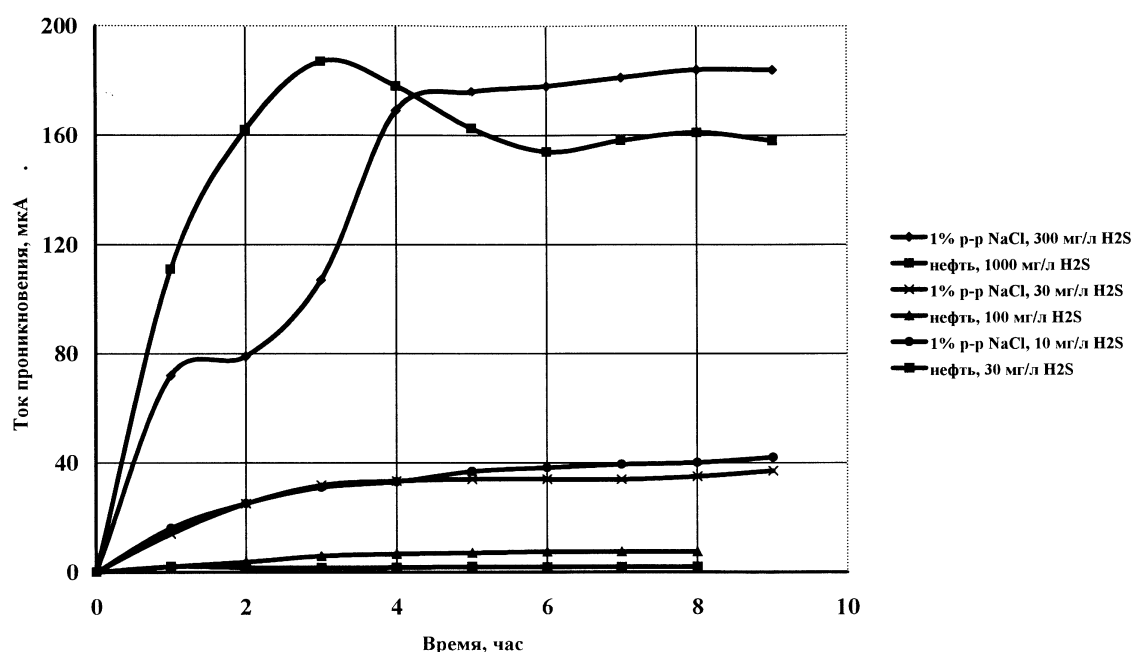


Рисунок 4 – Графики зависимости тока проникновения водорода от среды

Увеличение концентрации H_2S в нефти от 100 до 1000 ppm приводит к резкому росту стационарного тока проникновения $I_{ст}$ от 7-8 до 160 мкА и вызывает активизацию процесса наводороживания, что повышает опасность водородного разрушения трубопровода.

Увеличение содержания сероводорода в водной фазе до 2000 ppm вызывает рост значений стационарного тока проникновения водорода на порядок (выше 1600 мкА), что свидетельствует о высокой опасности водородоиндуцированного растрескивания металла в указанной среде.

Исследование влияния сероводорода на механические свойства стали

Для проведения испытаний на стойкость металла к воздействию исследуемых сред были вырезаны сегменты труб диаметром 1020 мм из аварийного запаса нефтепровода КТК. Ввиду отсутствия сертификата качества на отобранный металл был проведен спектральный анализ отобранных образцов металла, подтвердивший соответствие его химическому составу стали 17Г1С. Часть образцов была изготовлена из вырезанного сегмента нижнего пояса ремонтируемого резервуара НПС «Атырау». Исследования химического состава стали позволили отнести ее к стали 09Г2С.

В связи с невозможностью отбора сегментов трубы с поперечным сварным швом из рабочего участка нефтепровода на основании документов, представленных ЗАО «НКТН «КазТрансОйл», были определены основные параметры сварки, применявшиеся при строительстве нефтепровода Тенгиз-Грозный:

- способ – ручная электродуговая сварка;
- марка электрода – LB-52U.

Для проведения испытаний стойкости сварных швов сварные сегменты трубы были изготовлены самостоятельно с учетом указанных параметров.

Механические характеристики исследуемых сталей приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Механические характеристики исследуемых сталей

Марка стали	Механические характеристики			
	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
17Г1С	456	312	21,8	63,5
Сварное соединение из электродов марки LB-52U стали 17Г1С	451	314	22,0	59,4
09Г2С	504	351	22,3	75,5

Результаты коррозионно-механических испытаний образцов металла приведены в таблицах 3-5.

Результаты натурных испытаний сварных катушек (основной металл – сталь 16ГС) из трубы $\varnothing 168 \times 4$ мм приведены в таблице 6.

Испытания трубных катушек проводили в режиме циклирования – нагружение до расчетного давления и разгружение до 0,4 МПа. Расчетное давление определяли в зависимости от механических характеристик стали катушек труб 17Г1С $\sigma_T = 312$ МПа; $\sigma_B = 456$ МПа, полученных по результатам испытаний образцов на растяжение (таблица 7).

Металл образцов для испытаний на СКР	Механические свойства металла до испытания	Нефтяная среда (тенгизская нефть+H ₂ S)							
		H ₂ S 10 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 100 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 800 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 1600 мг/ дм ³	испытания
Основной металл трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 мм Р _{раб} =64 атм	δ-21,8%, ψ-63,5%σ _в -456 МПа, σ _т -312 МПа,								
	нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений								
	δ-21,6%, ψ-62,8%σ _в -448 МПа, σ _т -316 МПа,								
	нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений								
	δ-21,6%, ψ-50,7%σ _в -452 МПа, σ _т -316 МПа,								
	нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений								
	δ-21,1%, ψ-29,1%σ _в -446 МПа, σ _т -334 МПа,								
	нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений								
	δ-20,6%, ψ-8,2%σ _в -446 МПа, σ _т -351 МПа,								

Таблица 4 - Результаты коррозионно-механических испытаний образцов металла резервуара из 09Г2С

Основной металл резервуара из 09Г2С	Металл образцов для испытаний на СКР	Механические свойства металла до испытания	Водная среда (H ₂ O+H ₂ S)							
			H ₂ S 10 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 100 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 800 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 1600 мг/ дм ³	испытания
σ _в -504 МПа, σ _т -351 МПа, δ-22,3%, ψ-75,5%										
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений										
σ _в -498 МПа, σ _т -350 МПа, δ-22,0%, ψ-75,4%										
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений										
σ _в -506 МПа, σ _т -362 МПа, δ-21,7%, ψ-62,1%										
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений										
σ _в -490 МПа, σ _т -371 МПа, δ-20,8%, ψ-38,9%										
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений										
σ _в -495 МПа, σ _т -385 МПа, δ-19,8%, ψ-20,5%										

Основной металл резервуара из 09Г2С	Металл образцов для испытаний на СКР	Нефтяная среда (тенгизская нефть+H ₂ S)							
		H ₂ S 10 мг/ дм ³		H ₂ S 100 мг/ дм ³		H ₂ S 800 мг/ дм ³		H ₂ S 1600 мг/ дм ³	
σ _в -504 МПа, σ _т -351 МПа, δ-22,3%, ψ-75,5%	Механические свойства металла до испытания	нет		испытания		испытания		испытания	
		Выдержка в среде – 720 часов – разрушений		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после	
σ _в -507 МПа, σ _т -354 МПа, δ-22,4%, ψ-74,5%	Механические свойства металла до испытания	нет		испытания		испытания		испытания	
		Выдержка в среде – 720 часов – разрушений		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после	
σ _в -452 МПа, σ _т -316 МПа, δ-22,1%, ψ-64,3%	Механические свойства металла до испытания	нет		испытания		испытания		испытания	
		Выдержка в среде – 720 часов – разрушений		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после	
σ _в -446 МПа, σ _т -334 МПа, δ-21,7%, ψ-54,4%	Механические свойства металла до испытания	нет		испытания		испытания		испытания	
		Выдержка в среде – 720 часов – разрушений		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после	
σ _в -446 МПа, σ _т -351 МПа, δ-20,6%, ψ-36,7%	Механические свойства металла до испытания	нет		испытания		испытания		испытания	
		Выдержка в среде – 720 часов – разрушений		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после		Механические свойства металла после	

Таблица 5 – Результаты коррозионно-механических испытаний образцов металла трубы из 17Г1С ø 1020 х 9 мм со сварным швом
Р_{раб} = 64 атм

Металл образцов для испытаний на СКР	Механические свойства металла до испытания	Водная среда (H ₂ O+H ₂ S)							
		H ₂ S 10 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 100 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 800 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 1600 мг/ дм ³	испытания
Росстандарт Основной металл трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 мм со сварным швом	σ _в -451 МПа, σ _т -314 МПа, δ-22,0%, ψ-59,4%	Не проводили	Не проводили	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет	σ _в -452 МПа, σ _т -316 МПа, δ-21,7%, ψ-20,5%	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет	σ _в -448 МПа, σ _т -325 МПа, δ-21,0%, ψ-11,4%	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет	σ _в -440 МПа, σ _т -389 МПа, δ-19,1%, ψ-8,7%

Металл образцов для испытаний на СКР	Механические свойства металла до испытания	Нефтяная среда (тенгизская нефть+H ₂ S)							
		H ₂ S 10 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 100 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 800 мг/ дм ³	испытания	H ₂ S 1600 мг/ дм ³	испытания
Основной металл трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 мм со сварным швом Р _{раб} =64 атм	σ _в -456 МПа, σ _т -312 МПа, δ-21,8%, ψ-63,5%								
	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет								
	σ _в -450 МПа, σ _т -315 МПа, δ-21,6%, ψ-65,0%								
	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет								
	σ _в -450 МПа, σ _т -322 МПа, δ-21,2%, ψ-43,3%								
	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет								
	σ _в -449 МПа, σ _т -334 МПа, δ-20,6%, ψ-26,8%								
	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет								
	σ _в -446 МПа, σ _т -349 МПа, δ-20,0%, ψ-8,8%								

Таблица 6 – Натурные испытания сварных катушек из трубы
Ø 168 x 4 мм (основной металл – сталь 16Г)

№№ образцов	Исходные размеры испытуемых катушек	Изменение объема после испытаний, ΔV , дм^3	Среда внутри катушки	Длительность выдержки катушки со средой	Давление, при котором появилась текучесть металла катушки, МПа	Давление, при котором произошло разрушение катушки, МПа	Место разрушения
1	ø 168 х 4 мм L-800 мм V-16 дм^3	1,60-1,65	$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (0 мг/ дм^3)	720 часов	-	16,8	Сварной шов днища
8			$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (10 мг/ дм^3)		19,0	27,8	Основной металл
9			$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (100 мг/ дм^3)		19,2	28,0	Основной металл
2			$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (800 мг/ дм^3)		19,0	27,9	Основной металл
3			$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (800 мг/ дм^3)		18,8	27,4	Основной металл
4			$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ (1600 мг/л)		20,5	27,3	Основной металл
5					20,9	27,9	Основной металл
6					22,0	27,9	Основной металл и часть сварного шва
7					22,6	27,9	Основной металл и сварной шов

Таблица 7 – Определение расчетного давления

Напряжение в стенке трубы, МПа		Давление, МПа	Количество циклов нагружения
$0,85 \sigma_T$	265	15,9	5
$0,95 \sigma_T$	296	17,8	10
$1,05 \sigma_T$	328	19,6	10
σ_B	456	25,0	5

На рисунках 5 – 12 приведен вид катушек после натурных испытаний. Данные о размерах разрушений представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Результаты измерений участков разрушений катушек труб

№ ка-	Толщи-	Длина	Величина	Остаточная	Расположение	Примечание
-------	--------	-------	----------	------------	--------------	------------

туш-ки	на стен-ки, мм	трещи-ны, мм	раскры-тия, мм	толщина в зоне очага разрушения, мм	трещины от продольного сварного шва, мм	
1	4,2	260,0	25,00	3,50	14,00	
8	4,2	260,0	26,00	3,40	14,00	
9	4,2	270,0	25,00	3,50	16,00	
	Среднее	265,0	25,50	3,45	15,00	
2	4,2	280,0	28,00	3,40	16,00	
3	4,2	275,0	26,00	3,60	15,50	
	Среднее	277,5	27,00	3,50	15,75	
4	4,0	287,0	28,50	3,60	14,50	На 33 мм трещина проходит по окружности сварного шва
5	4,0	293,0	30,00	3,80	14,00	Трещина проходит через сварной шов
	Среднее	290,0	29,25	3,70	14,25	
6	4,0	300,0	31,00	3,90	16,00	
7	4,0	310,0	29,00	3,70	15,80	
	Среднее	305,0	30,00	3,80	15,90	

Испытания образцов из основного металла и сварных соединений согласно стандартной методике NACE TM 0177-96 не выявили изменений их коррозионно-механических свойств при концентрации сероводорода до 10 ppm. С повышением концентрации сероводорода происходит существенное снижение пластических свойств основного металла и металла сварных соединений – относительное сужение ψ с 63,5 % до 8,2 % и с 59,4 % до 8,7 % (таблицы 3-5).

Результаты натурных испытаний катушек труб (таблица 5) подтвердили результаты испытаний образцов: трещиностойкость металла при концентрациях $H_2S > 10$ ppm уменьшается – увеличивается длина трещины и уменьшается величина утяжки металла в зоне очага разрушения (таблица 7).

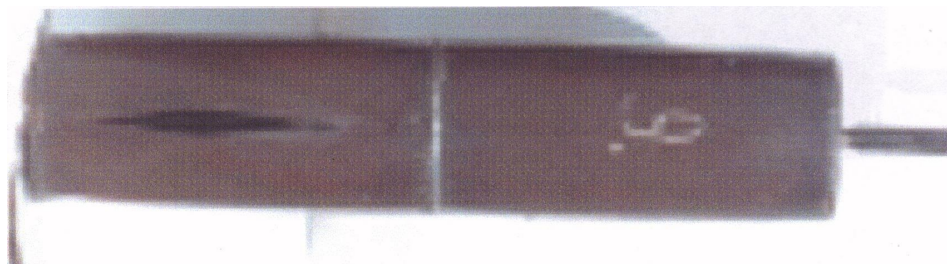


Рисунок 5 - Катушка № 9 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 10 ppm. Давление разрушения 28 МПа

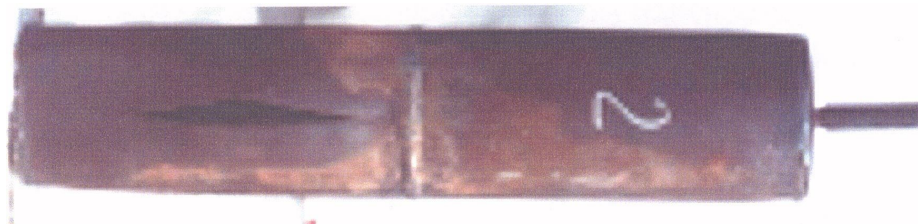


Рисунок 6 - Катушка № 8 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 10 ppm. Давление разрушения 27,5 МПа

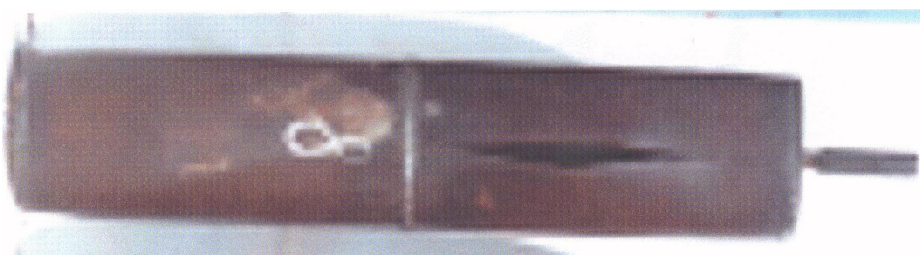


Рисунок 7 - Катушка № 2 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 100 ppm. Давление разрушения 27,9 МПа



Рисунок 8 - Катушка № 3 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 100 ppm. Давление разрушения 27,4 МПа

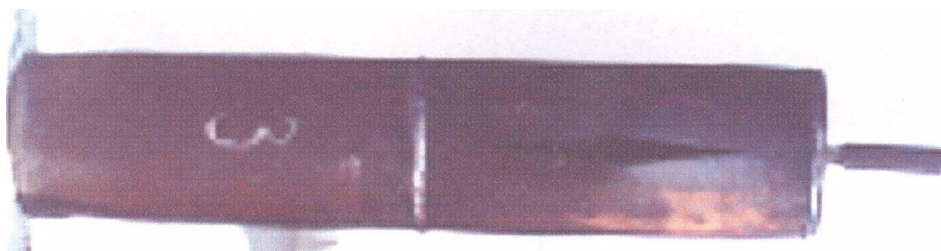


Рисунок 9 - Катушка № 4 после натуральных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 800 ppm. Давление разрушения 27,3 МПа



Рисунок 10 - Катушка № 5 после натуральных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 800 ppm. Давление разрушения 27,9 МПа

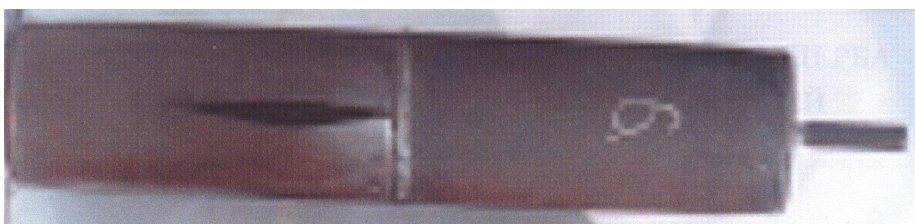


Рисунок 11 - Катушка № 6 после натуральных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 1600 ppm. Давление разрушения 27,9 МПа

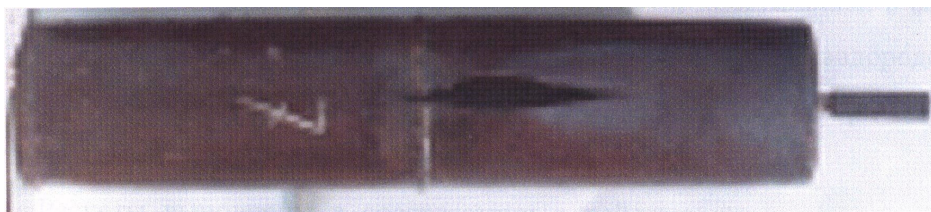


Рисунок 12 - Катушка № 7 после натуральных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 1600 ppm. Давление разрушения 27,9 МПа

Литература

1. РД 39-0147103-367-86. Инструкция по применению технологии противокоррозионной защиты наземного оборудования месторождения «Жанажол». – Уфа: ВНИИСПТнефть, 1986.