

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, исключающие 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_{ct} 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].

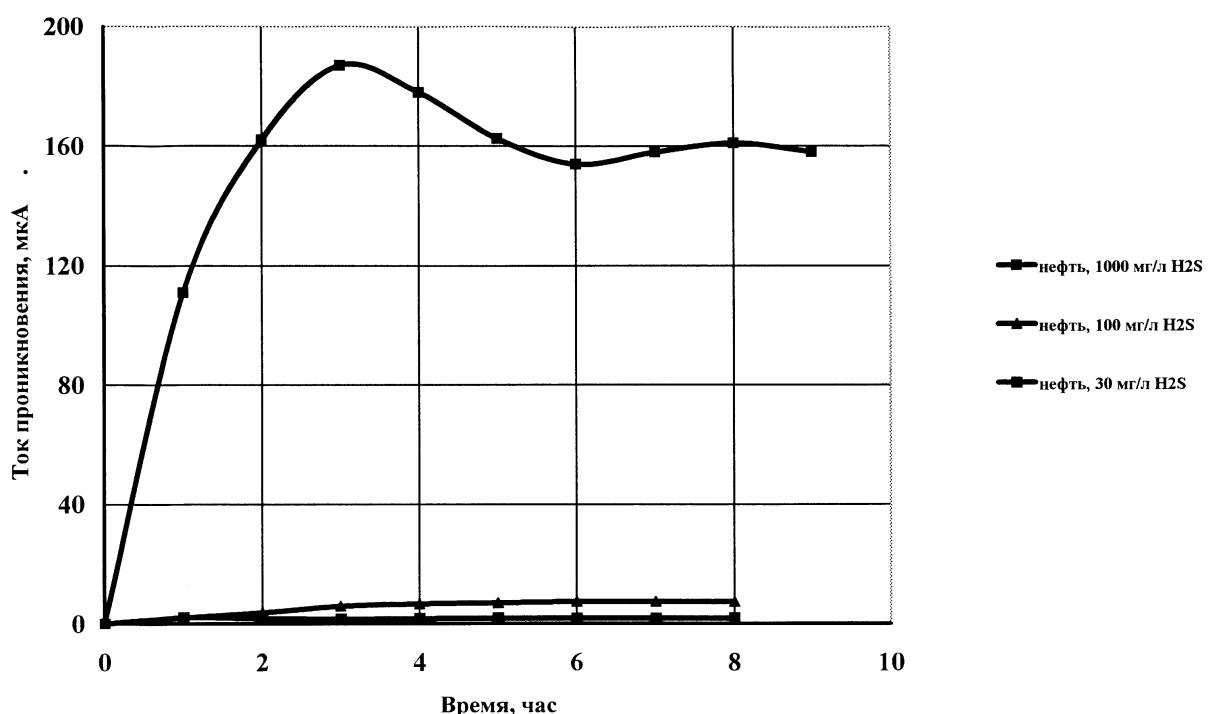


Рисунок 1 – График зависимости тока проникновения водорода от среды

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

Опасность разрушения	Скорость диффузии водорода, $cm^3/cm^2*сут$
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 $I_{ст}$ 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 проникновения I_{ct} от 7-8 мкА до 160 мкА (рисунок 2).

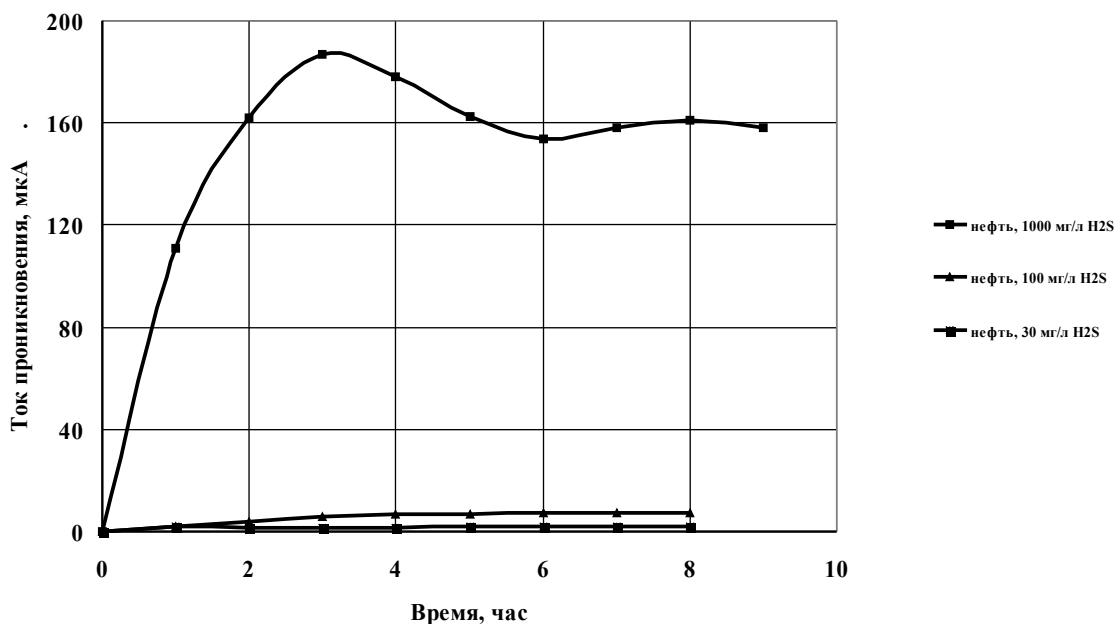


Рисунок 2 – Графики зависимости тока проникновения водорода от концентрации сероводорода в нефти

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_{ct} отсутствует ($I_{ct} = 160 \dots 165 \text{ мкА}$).

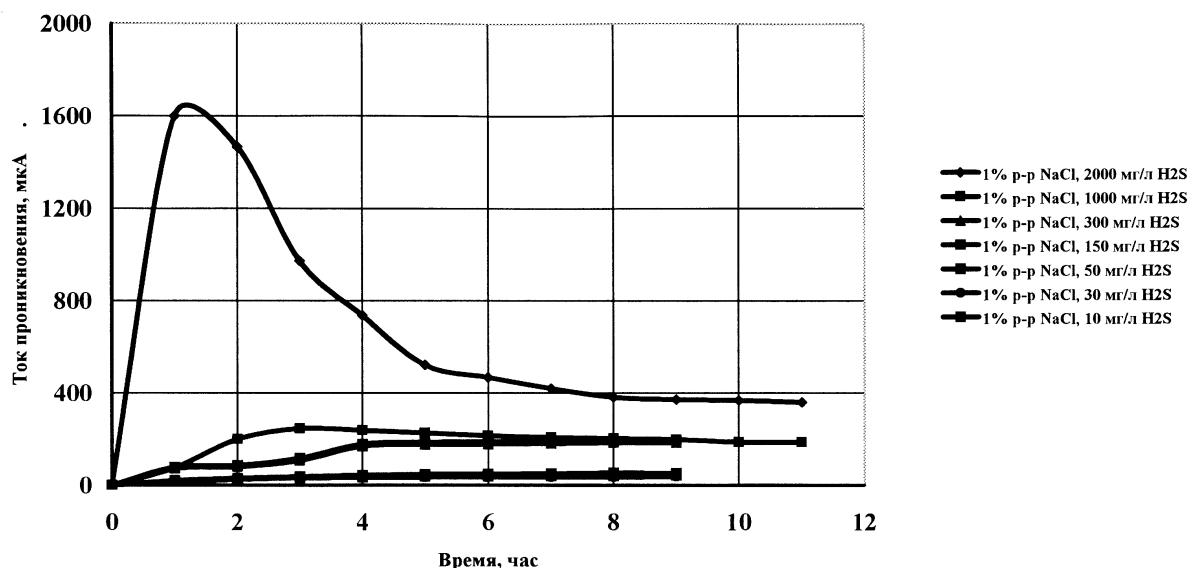


Рисунок 3 – Графики зависимости тока проникновения водорода от концентрации сероводорода в водной фазе

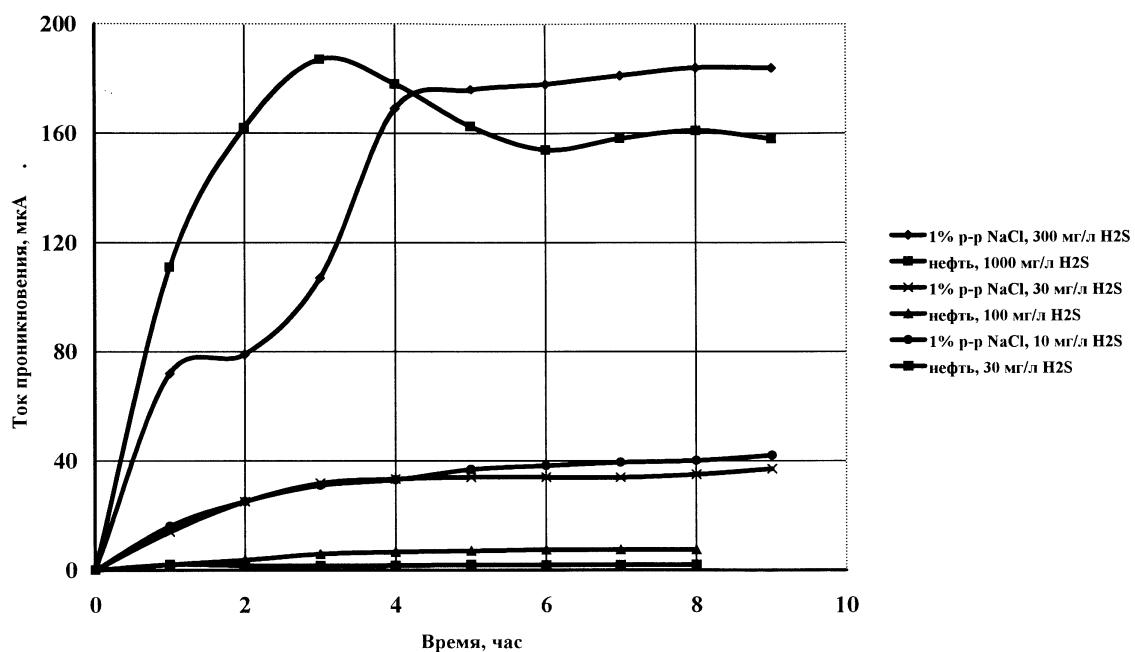


Рисунок 4 – Графики зависимости тока проникновения водорода от среды

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 мА 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 мА), 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, применяющиеся 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 Ø 168 x 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).

Таблица 3 – Результаты коррозионно-механических испытаний образцов металла трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 мм $P_{раб} = 64$ атм

Металл образцов для испы- таний на СКР	σ_b -456 МПа, σ_r -312 МПа, δ -21,8%, ψ -63,5%	Механические свойства металла до испытания	Водная среда (H_2O+H_2S)		
			H_2S 10 мг/ dm^3	H_2S 100 мг/ dm^3	H_2S 800 мг/ dm^3
Основной металл трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 $M M P_{раб}=64$ атм	нет	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений			
	σ_b -455 МПа, σ_r -316 МПа, δ -21,4%, ψ -59,4%	Механические свойства металла после испытания			
	нет	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений			
	σ_b -448 МПа, σ_r -337 МПа, δ -20,7%, ψ -38,7%	Механические свойства металла после испытания			
	нет	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений			
	σ_b -447 МПа, σ_r -374 МПа, δ -20,1%, ψ -23,5%	испытания	Механические свойства металла после		
	нет	Выдержка в среде – 720 часов – разрушений			
	σ_b -440 МПа, σ_r -389 МПа, δ -19,4%, ψ -8,2%	испытания	Механические свойства металла после		

Металл образцов для испытаний на СКР					
Нефтяная среда (тенгизская нефть+H ₂ S)					
Основной металл трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 мм P _{раб} =64 атм	Механические свойства металла до испытания	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
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, нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений	δ-21,6%, ψ-63,5%σ _в -456 МПа, σ _т -312 МПа, нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений

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

Металл образцов для испытаний на СКР	Водная среда (H_2O+H_2S)				
	H_2S 10 мг/ dm^3	H_2S 100 мг/ dm^3	H_2S 800 мг/ dm^3	H_2S 1600 мг/ dm^3	
Основной металл резервуара из 09Г2С					
σ_b -504 МПа, σ_t -351 МПа, δ -22,3%, ψ -75,5%	Механические свойства металла до испытания				
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений					
σ_b -498 МПа, σ_t -350 МПа, δ -22,0%, ψ -75,4%	испытанияМеханические свойства металла после				
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений					
σ_b -506 МПа, σ_t -362 МПа, δ -21,7%, ψ -62,1%	испытанияМеханические свойства металла после				
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений					
σ_b -490 МПа, σ_t -371 МПа, δ -20,8%, ψ -38,9%	испытанияМеханические свойства металла после				
нетВыдержка в среде – 720 часов – разрушений					
σ_b -495 МПа, σ_t -385 МПа, δ -19,8%, ψ -20,5%	испытанияМеханические свойства металла после				

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

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

Металл образцов для испытаний на СКР	Водная среда (H_2O+H_2S)				
	H_2S 10 МГ/ $дм^3$	H_2S 100 МГ/ $дм^3$	H_2S 800 МГ/ $дм^3$	H_2S 1600 МГ/ $дм^3$	
Российский металл трубы из 17Г1С Ø 1020 x 9 мм со сварным швом	σ_b -451 МПа, σ_r -314 МПа, δ -22,0%, ψ -59,4%	Механические свойства металла до испытания			
Не проводили	испытания	Механические свойства металла после испытания			
Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет					
σ_b -452 МПа, σ_r -316 МПа, δ -21,7%, ψ -20,5% испытания	Механические свойства металла после испытания				
Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет					
σ_b -448 МПа, σ_r -325 МПа, δ -21,0%, ψ -11,4% испытания	Механические свойства металла после испытания				
Выдержка в среде – 720 часов – разрушений нет					
σ_b -440 МПа, σ_r -389 МПа, δ -19,1%, ψ -8,7% испытания	Механические свойства металла после испытания				

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

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	$\varnothing 168 \times 4 \text{ мм}$ L-800 мм $V=16 \text{ дм}^3$	1,60-1,65	H_2O+H_2S (0 мг/ дм ³)	720 часов	-	16,8	Сварной шов днища
8					19,0	27,8	Основной металл
9					19,2	28,0	Основной металл
2					19,0	27,9	Основной металл
3					18,8	27,4	Основной металл
4					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 σ_t	265	15,9	5
0,95 σ_t	296	17,8	10
1,05 σ_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 9	4,2	260,0	26,00	3,40	14,00	
	4,2	270,0	25,00	3,50	16,00	
	Среднее	265,0	25,50	3,45	15,00	
2 3	4,2	280,0	28,00	3,40	16,00	
	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 7	4,0	300,0	31,00	3,90	16,00	
	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).

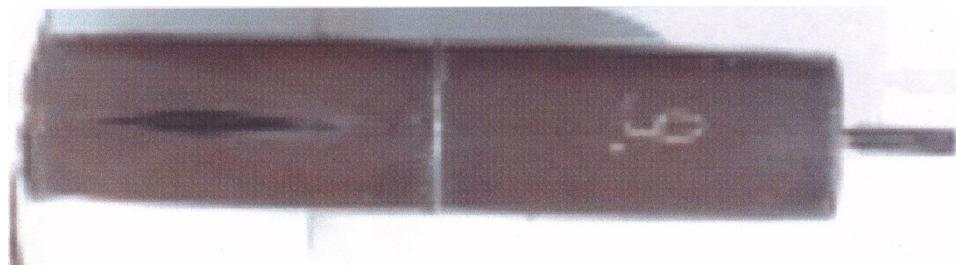


Рисунок 5 - Катушка № 9 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 10 ppm. Давление разрушения 28 МПа

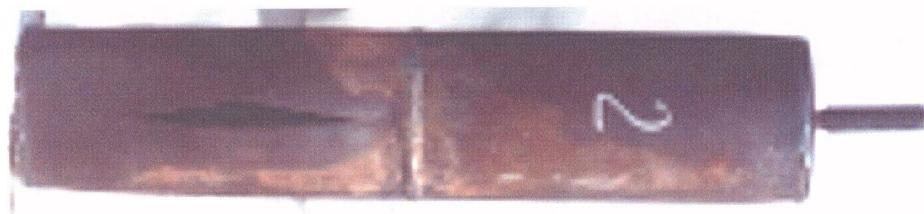


Рисунок 6 - Катушка № 8 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 10 ppm. Давление разрушения 27,5 МПа



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

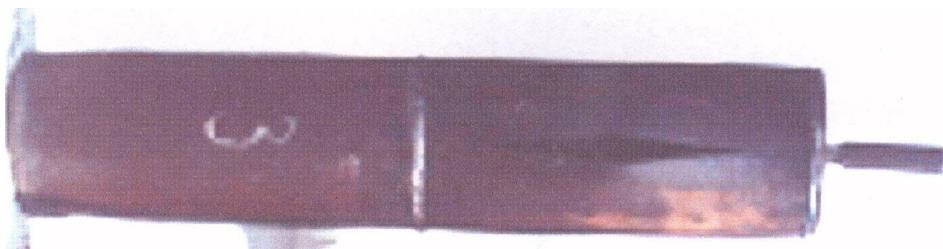


Рисунок 9 - Катушка № 4 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 800 ppm. Давление разрушения 27,3 МПа

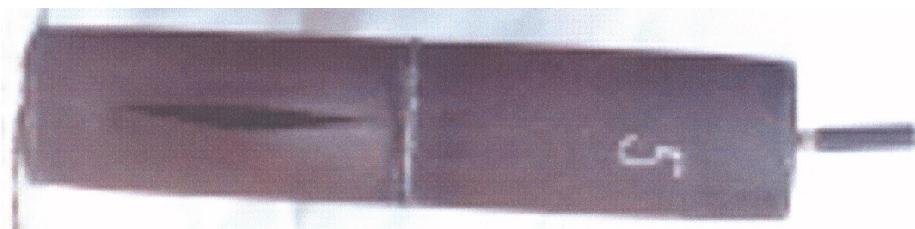


Рисунок 10 - Катушка № 5 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 800 ppm. Давление разрушения 27,9 МПа

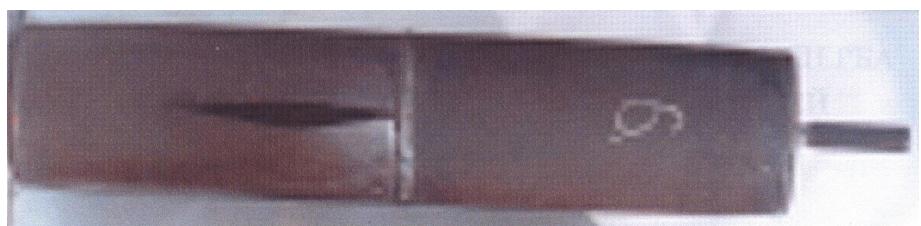


Рисунок 11 - Катушка № 6 после натурных испытаний.
Среда - вода с содержанием H_2S 1600 ppm. Давление разрушения 27,9 МПа



Рисунок 12 - Катушка № 7 после натурных 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.