

В.Д. Макаренко, д.т.н., проф. (Національний університет харчових технологій);
 М.В. Кіндрачук, д.т.н., проф. (Київський національний авіаційний університет);
 А.А. Бондарев, д.т.н. (Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ);
 Ю.В. Макаренко, практикант (Національний університет харчових технологій), м. Київ, Україна

Дослідження механізму наводнювання металу нафтопроводів

Приведені результати дослідження механізму наводнювання металу нафтопроводів.

Ключові слова: нафтопровід, наводнювання, деградація, міцність, корозія.

Приведены результаты исследования механизма наводороживания металла нефтепроводов.

Ключевые слова: нефтепровод, наводороживание, деградация, прочность, коррозия.

The results of the hydrogenation of pipelines metal mechanism study are presented.

Keywords: oil pipeline, hydrogenation, degradation, durability, corrosion.

Актуальність теми. Металоконструкції в нафтовій і газовій промисловості експлуатуються в складних умовах механічного навантаження і впливу корозійних середовищ, що приводить до частих відмов і можливості створення аварійних ситуацій, особливо в присутності сірководневоутримуючих сумішей. Основними причинами втрати дієздатності сталевих трубопроводних систем в присутності сірководню є пітінгова корозія, воднем індукційоване розтріскування (ВІР) і сірководневе корозійне руйнування під напруженням. Тому запитання, які пов'язані з вивченням наводнювання металу і подальшого корозійного пошкодження, мають важливе науково-практичне значення і дуже актуальні для нафтогазової галузі.

Аналіз літератури і формулювання проблеми. Як показує аналіз вітчизняної і закордонної літератури [1-9], що присвячена будівництву і експлуатації промислових трубопроводів і інженерного нафтового обладнання, в реальних конструкціях виникнення тріщин, які приводять в кінцевому результаті до їх руйнування, обумовлено присутністю в транспортуемому продукті сірководню. Тому водонафтогазова емульсія характеризується високими корозійно-агресивними властивостями, що спричиняють, крім локальної (наприклад, пітінгової чи канавочної) корозії, специфічні види сірководневої корозії – ВІР і спричинене воднем розшарування металу стінки труб (блістеринг).

До теперішнього часу існує багато теорій і гіпотез про природу і механізми протікання цих видів руйнувань, проте, не дивлячись на зусилля багатьох наукових центрів, у дослідників не існує суворо доказаних теорій ВІР і блістеринга. Відомо, що одним із головних факторів їх проявлення є водень, котрий поступає в метал в результаті реакцій з зовнішнім і технологічним середовищем в процесі експлуатації сталевих металоконструкцій, викликаючих кріхкість, приповерхневе і корозійне розшарування. На часі сформульована ціла низка гіпотез механізму водневого кріхчення металу, проте жодна із них повністю не висвітлює всі сторони процесу і не розкриває його сутності.

Відомо, що воднева деградація металоконструкцій – це наслідок шкідливого впливу водню на їх меха-

нічні характеристики. Вона безпосередньо приводить до суттєвого зниження експлуатаційних властивостей конструкцій, підвищенню ризику аварій через непередбачені втрати дієздатності, скорочення робочого ресурсу. Руйнування в результаті водневого окріхчення і корозійного водневого розшарування відбуваються, як правило, раптово і тягнуть за собою важкі наслідки – збій технологічного обладнання, витрати продукту, необхідність позачергового ремонту, виникнення аварійних ситуацій, забруднення навколишнього середовища, тощо.

Тому основною проблематикою в даній роботі є вивчення механізму наводнювання металу конструкцій, контактуючих з воднонафтогазовим середовищем в умовах родовищ, з метою вивчення природи цього складного явища.

Метою роботи є теоретичне і експериментальне дослідження механізму наводнювання металу трубопроводів, що транспортують сірководневоутримуюче середовище.

Результати досліджень і їх обговорення

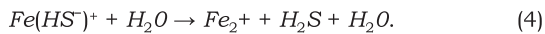
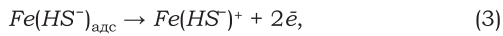
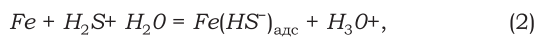
Корозійно-воднево-механічні пошкодження трубопроводів і обладнання в сірководневоутримуючих середовищах відбувається внаслідок електрохімічної корозії і наводнювання. При розчині в плівці води H_2S дісоціює як слабка кислота на іони:



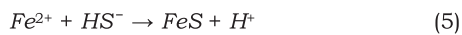
В залежності від pH суміші рівновага реакції (1) переміщується вліво чи вправо. В нейтральному чи луговому середовищі кількість іонів HS^- найбільша (рис. 1), в луговому ($pH > 10$) знаходяться іони S^{2-} , а при зниженні pH від 7 до 4 кількість іонів HS^- зменшується. При $pH < 4$ реакція (1) переміщується вліво, тобто існує в суміші переважно сірководень. Отже, в пластових водах з низьким pH з металом переважно взаємодіє молекулярний сірководень, а з високим pH – іони HS^- і S^{2-} .

Із літератури і практики добре відомо, що H_2S суттєво пришвидшує корозію і наводнювання заліза і сталі. Існують дві точки зору на механізм такого впливу H_2S , а саме – утворення поверхневих каталізаторів і плівок з низькою захисною здатністю. Відповідно пер-

шій гіпотезі, уявлення що до впливу H_2S на електродні реакції базується на допущенні утворення проміжних з'єднань, які грають роль поверхневих катализаторів. Так, посилення анодної реакції іонізації заліза сірководнем відбувається за наступною схемою:

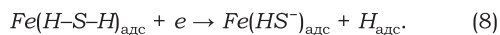
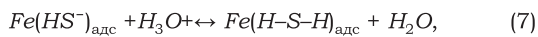
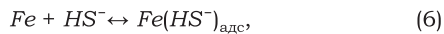


Даний комплекс розкладається і сірководень регенерується. В процесі утворення хемосорбованого катализатора $Fe(HS^-)_{адс}$ на поверхні металу міцний зв'язок атомів Fe з S приводить до ослаблення зв'язку між атомами металу, що полегшує їх іонізацію. Цьому сприяє також зниження приелектродної концентрації іонів Fe^{2+} внаслідок взаємодії з сульфідами за реакцією:



При цьому відбувається зміщення електродного потенціалу Fe в відємну сторону, що викликає підвищення швидкості анодного процесу, тобто полегшується розрив зв'язку між атомами металу в кристалічній ґратці.

Механізм впливу H_2S на катодні процеси описується реакціями:



Остання стадія, найбільш повільна, являється лімітуючою в загальній швидкості катодного процесу. Сірководень (H_2S) безпосередньо в катодній реакції не приймає участі, але являється катализатором, який інтенсифікує розряд іонів водню. Вважається, що відновлені атоми водню частково рекомбінують, а частково дифундують в метал.

Розглянута гіпотеза поверхневих катализаторів не спроможна пояснити підвищений вплив концентрації H_2S на анодні процеси розчинення Fe і сталей, так як за реакціями (2) і (3) достатньо катализатора $Fe(HS^-)_{адс}$, а утворення продуктів корозії і витрати на це H_2S не передбачується. Крім того, для підвищення наводнювання сталей достатньо адсорбції іонів HS^- (див. реакції (6) і (7)), кількість яких максимальна при pH 9-11 (рис. 1). В той же час наводнювання сталей особливо проявляється при $pH \leq 4$, коли розчинений в водному розчині H_2S знаходиться переважно в молекулярному стані. Відповідно до [1, 2] гіпотеза поверхневих сульфідних катализаторів передбачає адсорбцію іонів HS^- або молекул H_2S з подальшою дисоціацією на ювенільній поверхні металу.

Як вважають в роботі [3], водень, що звільнився при дисоціації адсорбованих аніонів, хемосорбується на локально-активних місцях заліза з утворенням шару відємних іонів H^- . Така локалізація відємного заряду на поверхні, до того ж в місці зародження корозійної мікротріщини (що в подальшому перетворюється в корозійні язви), приводить до полегшення розриву максимально напружених міжатомних зв'язків. Тому дану гіпотезу можна використовувати для пояснення результатів при порівняно короткочасних випробуваннях металу, коли плівка продуктів корозії на поверхні

відсутня. Виходячи з цього, використовувати її для пояснення процесів корозійних руйнувань нафтогазового обладнання, що експлуатується більше 5-10 років, можна лише обмежено, так як поверхні кородуючих конструкцій переважно покриті товстим шаром продуктів корозії. Так, із роботи [4] виходить, що товщина продуктів корозії на поверхні НКТ після експлуатації (>5 років) на H_2S -утримуючих газових родовищах досягла приблизно 2-3 мм. Подібну картину спостерігали автори даної роботи при обстежуванні свердловинного нафтового обладнання на Самотлорському родовищі Західної Сибірі (Росія). Тому в таких випадках слід розглядати вплив поверхневих сульфідів на процеси корозії і наводнювання Fe і сталей.

Для визначення областей термодинамічної стійкості FeS використаємо відому [5] діаграму «потенціал – pH » для системи $FeS-H_2O$ (рис. 2), яка конкретизує умови термодинамічної рівноваги між металом, його іонами в розчині чи нерозчинними продуктами реакції при різних електродних потенціалах металу і pH водного розчину, але не пояснює кінетику корозійних процесів. Із діаграми видно, що FeS термодинамічно стабільний в інтервалі $pH > 4,5$.

Як випливає із аналізу літератури, приведеної в роботі [6], в корозійних середовищах на поверхні сталей утворюються нерозчинні продукти корозії, які, внаслідок формування поверхневої плівки, стають бар'єром між металом і середовищем, зменшуючи швидкість ко-

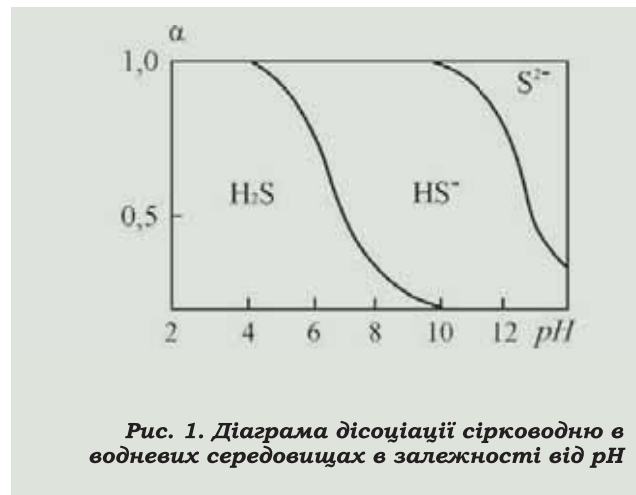


Рис. 1. Діаграма дисоціації сірководню в водневих середовищах в залежності від pH

розії металу. В середовищах, що вміщують H_2S , навпаки, продукти корозії прискорюють корозію конструкційних сталей.

Авторами [5] встановлена тимчасова залежність корозії Кт сталі 20 в середовищі NACE (рис. 3), де є три області:

I – період зменшення, II – зростання і III – стабілізації чи монотонного зростання параметру K_m .

Ймовірно, спочатку (період I) відбувається формування плівки продуктів корозії (FeS), що має захисні властивості. В подальшому на стадії збільшення Кт (період II) підвищується вміст сірки в поверхневій плівці з утворенням піриту чи марієніту (FeS_2) і руйнуванням троїліту (FeS).

В III періоді формується плівка канзиту (Fe_9S_8) з низькою захисною здатністю.

Для одержання кількісних даних про хімічний склад продуктів сірководневої корозії труб (на прикладі НКТ нафтових свердловин), проведено їх аналіз

на присутність Fe, S, окислів і утрати легких фракцій при нагріванні. Так як пластова вода вмістить іони SO_4^{2-} і в продуктах корозії можлива присутність сульфату Fe, то автори [5] окремо визначали сульфатну сірку. Але ж на основі одержаних результатів неможливо в'ясувати, які сульфід Fe знаходились в продуктах корозії: FeS, FeS_2 чи Fe_9S_8 . Тому виконані аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів. Нижче приведені результати експериментів і аналітичних розрахунків (таблиця).

Видно, що вміст сульфідів складає 40-43%, а оксидів – 31-51%, тобто приблизно на половину кожного. Таким чином, продуктом H_2S – корозії є плівка, яка складається із суміші сульфідів і оксидів. Різниця потенціалів між покритими сульфідами і окисленими сталевими електродами досягає 0,1-0,4 В [7, 8, 9]. При цьому сульфід Fe є катодом по відношенню до заліза. Отже, плівка продуктів H_2S – корозії складається із великої кількості гальванопар «сульфіди-оксиди», що сприяє анодному розчиненню сталі і її наводнюванню, а, отже, деградації механічних і експлуатаційних характеристик трубопровідних конструкцій.

Таблиця. Хімічний склад продуктів корозії

Експеримент	Розрахунок
Fezag – 52,85%	Варіант 1 – FeS : FeS – 40,25%;
ΣS_{zag} – 15,1%	$Fe(SO_4)_3$ – 1,76%; Fe_3O_4 – 35,79%
$S_{сульфід}$ – 14,66%	Варіант 2 – FeS_2 : FeS_2 – 27,45%;
$S_{сульфат}$ – 0,44%	$Fe(SO_4)_3$ – 1,76%; F304 – 51,64%
Легкі речовини:	Варіант 3 – Fe_9S_8
105 °C – 2,32%	Fe_9S_8 – 43,44%
200 °C – 9,71%	$Fe(SO_4)_3$ – 1,76%
950 °C – 9,77%	Fe_3O_4 – 31,39%

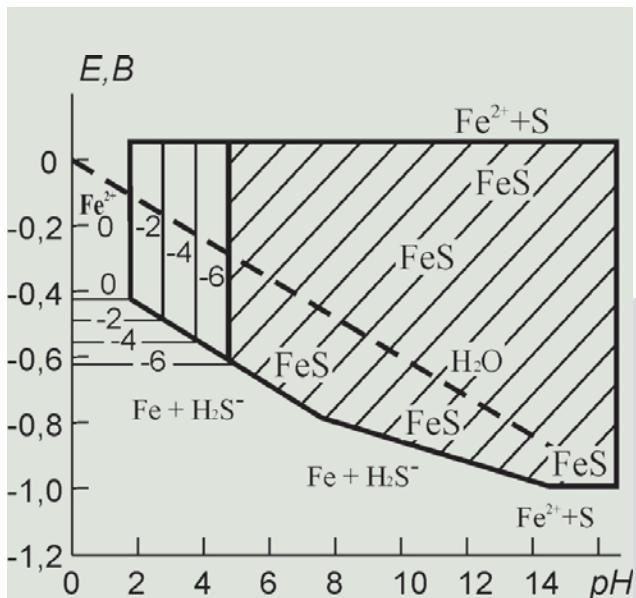


Рис. 2. Діаграма E-pH для системи Fe-H₂S-H₂O: заштрихована область термодинамічної стабільності FeS

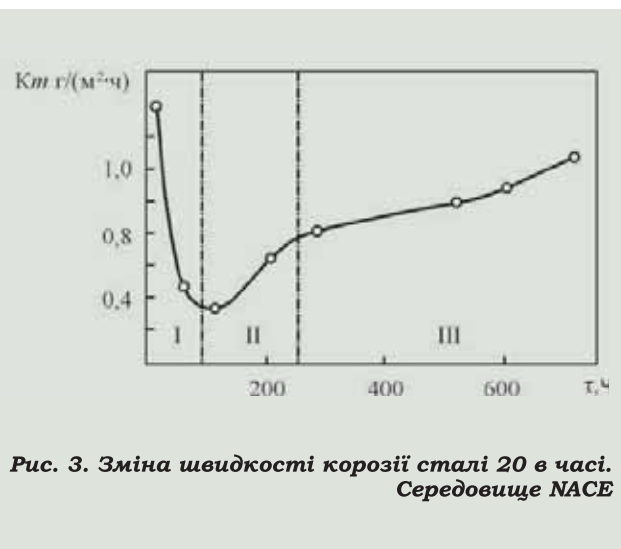


Рис. 3. Зміна швидкості корозії сталі 20 в часі. Середовище NACE

Висновки:

1. Запропонований і обґрунтований механізм впливу сірководню на катодні процеси виділення водню на поверхні металу, що контактує з сірководневміщуючим середовищем.
2. Визначені області термодинамічної стійкості сульфіда заліза (FeS), що дозволяє інтерпретувати експериментальні результати впливу водню на прискорення корозії конструкційних сталей.
3. Виконані аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів.

Список літератури:

1. Коррозионно-механическое разрушение сварных конструкций / В.И.Похмурский, Р.К.Мелехов, Г.М. Круцан и др. – Київ: Наукова думка, 1985. – 261 с.
2. Радкевич О.И. Коррозионно-механическая долговечность трубной стали в сероводородной среде / О.И. Радкевич, О.С.Пясецкий, И.И.Василенко // Физ. хим. механика материалов. – 2000. – №3. – С.93-97.
3. Походня И.К. Влияние водорода на хрупкость конструкционных сталей и сварных соединений / И.К. Походня, В.И. Швачко, С.А. Коротченко и др. // Автомат. Сварка. – 1989. – №5. – С.1-4.
4. Саакян А.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / А.С. Саакян, А.П. Ефремов. – М.: Недра. – 1982. – 227с.
5. Радкевич О.И. Влияние сероводорода на работоспособность материалов оборудования газодобывающей промышленности / О.И. Радкевич, В.И. Похмурский // Физ. хим. механика материалов. – 2001. – №2. – С. 157-168.
6. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия. – 1982. – 230с.
7. Василенко И.И. Коррозионное растрескивание сталей / И.И. Василенко, Р.К. Мелехов. – Киев: Наукова думка. – 1997. – 265 с.
8. Hagh G.T. The influence of microstructure on brittle fracture toughness // Metallurg. Trans. A. – 1984. – 15A. June. – P.947-959.
9. Sardisco J.B., Pitts R.E. Corrosion of Iron in H_2S – CO_2 – H_2O System, Mechanism of Sulphide Film Formation and Kinetics of Corrosion // Corrosion. – 1965. – 21, №9. – P. 245-253.