

УДК 620.197.3 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.68.24

Г.В. Чумало<sup>1</sup>, Є.В. Харченко<sup>2</sup>, А.О. Кичма<sup>2</sup>, В.М. Палюх<sup>2</sup><sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка»**ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОБОЧИХ ПАРАМЕТРІВ СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ**

*Досліджено вплив складу середовища, його температури і тиску на швидкість корозії трубних сталей P-105, сталі 20 і, для порівняння, листової сталі 20. Показано, що в інтенсивно перемішуваному хлоридному середовищі з домішками H<sub>2</sub>S і CO<sub>2</sub> швидкість корозії низьколегованих сталей у рідинній фазі вища, ніж у парогазовій: за температури 25 °С – у 2 рази, за температури 60 °С – у 3 рази, а за температури 95 °С – у 4 рази. Встановлено, що найбільш корозійнотривкими є листові і трубна сталь 20, а найменш тривкою – сталь P-105. Показано, що сталь 20 схильна до поверхневого пухиріння, на відміну від сталі P-105, яка є стійкою до цього виду руйнування.*

*Ключові слова:* трубна сталь, середовище, швидкість корозії

*Рис. 4. Табл.1. Літ.5*

Г.В. Чумало<sup>1</sup>, Є.В. Харченко<sup>2</sup>, А.О. Кичма<sup>2</sup>, В.М. Палюх<sup>2</sup><sup>1</sup>Фізико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины<sup>2</sup>Национальный университет «Львовская политехника»**ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ**

*Исследовано влияние состава среды, его температуры и давления на скорость коррозии трубных сталей P-105, стали 20 и, для сравнения, листовой стали 20. Показано, что в интенсивно перемешиваемой хлоридной среде с примесями H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> скорость коррозии сталей в жидкой фазе выше, чем в парогазовой: при температуре 25 °С - в 2 раза, при температуре 60 °С - в 3 раза, а при температуре 95 °С - в 4 раза. Установлено, что наиболее коррозионностойкими являются листовая и трубная стали 20, а наименее коррозионностойкой - сталь P-105. Показано, что сталь 20 склонна к поверхностному вздутию (пузырение), в отличие от стали P-105, которая является устойчивой к этому виду разрушения.*

*Ключевые слова:* трубная сталь, среда, скорость коррозии

*Рис. 4. Табл.1. Лит.5*

H.V. Chumalo<sup>1</sup>, Ye.V. Kharchenko<sup>2</sup>, A.O. Kychma<sup>2</sup>, V.V. Palyukh<sup>2</sup><sup>1</sup>Karpenko Phisico –Mechanical Institute of NAS of Ukraine<sup>2</sup>National University "Lviv Polytechnic"**LABORATORY STUDIES OF THE INFLUENCE OF WORKING PARAMETERS OF HYDROGEN SULFIDE ENVIRONMENT ON PIPE STEEL CORROSION RATE**

*The influence of the composition of the medium, its temperature and pressure on the corrosion rate of the P-105 and 20 tubes steels and, for comparison, 20 sheet steel, was investigated. It is shown that in intensely stirred chloride medium with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> admixtures, the corrosion rate of steels in the liquid phase is higher than in gas-vapor: at 25 °C – twice, at 60 °C - 3 times, and at 95 °C - 4 times. It is established that the most corrosion-resistant are 20 sheet and pipe steels and the least corrosion-resistant - P-105 steel. It is shown that 20 steel is susceptible to surface blistering, unlike P-105 steel, which is resistant to this type of destruction*

*Keywords:* pipe steel, medium, corrosion rate

*Fig. 4. Tabl.1. Ref.5*

**Постановка проблеми.** Проблему надійності діючого обладнання підприємств нафтогазового комплексу неможливо вирішити без використання для їх облаштування матеріалів з високою опірністю корозійному руйнуванню та належного протикорозійного захисту обладнання. Особливої актуальності ці питання набувають тоді, коли технологічні продукти газових родовищ містять такі корозивні компоненти як сірководень, меркаптанові сполуки, вуглекислий газ. Сірководень та вуглекислий газ є надзвичайно агресивними агентами, що спричиняють корозійні та корозійно-механічні руйнування обладнання [1-5]. В першу чергу це стосується найбільш його матеріаломісткої частини – трубопроводів різного призначення, які виготовляють переважно з вуглецевих та низьколегованих сталей. Вибір матеріалів визначається їх механічними властивостями та даними про корозійну тривкість і опірність корозійному розтріскуванню в технологічних середовищах, які частково отримують з досвіду експлуатації, а на стадії проектування – переважно на підставі лабораторних досліджень, чого, однак, недостатньо для прогнозування працездатності обладнання в натурних умовах. Тому дослідження, проведені в умовах максимально наближених до експлуатаційних: у потоці мінералізованих водних розчинів,

водно-вуглеводневих емульсій, газового конденсату з контрольованим вмістом сірководню, у рідинній та парогазових фазах цих середовищ за певних температур, тиску та швидкості потоку є дуже актуальні.

**Мета роботи** – Дослідити залежність швидкості корозії трубних сталей від складу середовища, його температури та тиску в умовах, наближених до експлуатаційних.

**Матеріали та методика експерименту.** Досліджували вплив складу середовища, його температури і тиску на швидкість корозії трубних сталей Р-105, сталі 20 і, для порівняння, листової сталі 20 (табл. 1). За хімічним складом трубна і листовая сталь 20 не відрізняються, лише у трубній сталі вміст сірки становить  $\leq 0,025\%$ , а у листовій –  $\leq 0,04\%$ . Дослідження проводили у лабораторному автоклаві АКЕК – ТТ за температур 25, 60, 95 С і тискові 0,5 МПа при інтенсивному перемішуванні рідинної фази (3м/с).

Таблиця 1

Хімічний склад та механічні властивості сталей

Марка сталі	Вміст елементів, % мас								Механічні властивості	
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	$\sigma_b$	$\sigma_{0,2}$
									МПа	
Сталь 20 (труб.)	0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	$\leq 0,025$	$\leq 0,04$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	0,25	350	175
Сталь Р-105	0,3	0,2	0,66	0,04	0,03	0,25	0,2	–	$\geq 827$	724...930

Випробувальними середовищами служили:

- 5%-й р-н NaCl+0,5% CH<sub>3</sub>COOH;
- 5%-й р-н NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>S (р-н NACE);
- 5%-й р-н NaCl+0,5% CH<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+гас (об'ємне співвідношення 3 : 1).

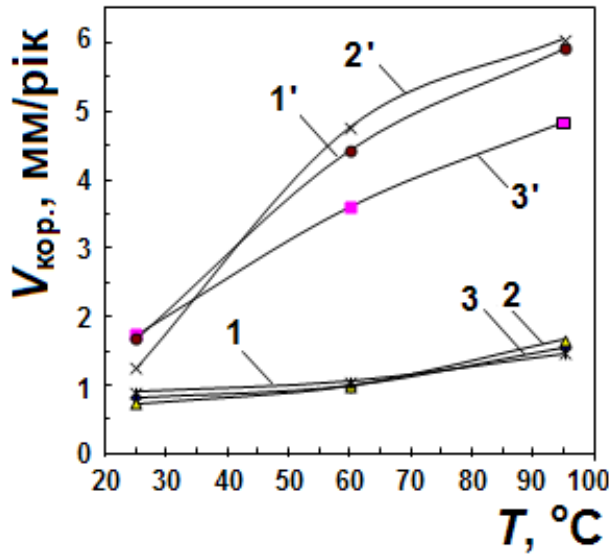
Під час експериментів внутрішній об'єм автоклава заповнювали на 50 % рідиною. Зразки досліджуваних матеріалів закріплювали у струбці на різній висоті від дна корпусу автоклава. Це дало змогу досліджувати зразки матеріалів у рідинній та парогазовій фазах робочого середовища. Після заповнення робочим розчином автоклав герметизували. Попередню дегазацію рідини та продування незаповненого нею об'єму автоклава проводили газом (аргон або сірководень) через дренажну трубку. Тривалість випробувань – 20 год. Кількість зразків на одне випробування – 3.

Використовували зразки розміром 30×20×3 мм. Безпосередньо перед дослідженнями шліфовані до чистоти поверхні  $\leq 0,8$  мкм зразки знежирювали ацетоном, висушували, зважували і зберігали в ексикаторі. Після закінчення досліду зразки промивали, знежирювали, механічно гумовим кругом знімали продукти корозії, знову знежирювали та зважували. Швидкість корозії ( $V_{кор}$ ) підраховували за формулою:

$$V_{кор} = 8,76 \cdot \frac{\Delta m}{\tau \cdot S \cdot \rho}, \text{ мм/рік};$$

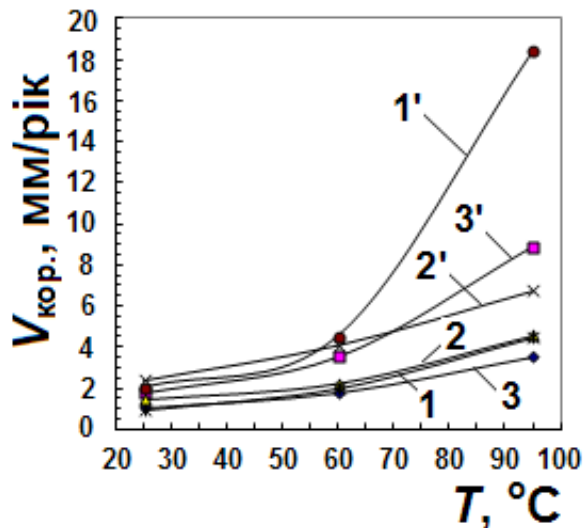
де  $\Delta m$  - втрата маси зразка, г;  $\tau$  - час випробування, год; S - площа зразка, м<sup>2</sup>;  $\rho$  - густина металу, г/см<sup>3</sup>.

**Результати дослідження.** У парогазовій фазі 5%-ного розчину NaCl+0,5 % CH<sub>3</sub>COOH за температур 25, 60, 95 °С швидкості корозії сталей суттєво не відрізняються (рис. 1, кр. 1-3). Натомість у рідинній фазі корозійна тривкість досліджуваних сталей різна. Найтривкішою виявилась листовая сталь 20 (рис. 1, кр. 3'), а найменш тривкою – трубна сталь 20 (рис. 1 кр. 2'). Сталь Р-105 за швидкістю корозії займає проміжне місце. Поверхні досліджуваних зразків сталей як в парогазовій, так і у рідинній фазі уражалися суцільною корозією.



*Рис. 1.* – Вплив температури на швидкість корозії низьколегованих сталей у парогазовій (1 - 3) та рідинній (1' - 3') фазах 5%-го р-ну NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH:  
 1, 1' – сталь Р-105;  
 2, 2' – трубна сталь 20;  
 3, 3' – листовая сталь 20.  
 Тиск – 0,5 МПа.

У сірководневому розчині NACE (5%-ий розчин NaCl+0,5 % CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S, pH 3...4) за тиску 0,5 МПа температурні залежності швидкостей корозії мають експоненційний характер (рис. 2). У парогазовій фазі швидкість корозії сталей змінювалася від 1,02 мм/рік за температури 25 °С до 4,58 мм/рік за температури 95 °С, що у 2 рази перевищує швидкість корозії у середовищах без сірководню (рис.1). У рідинній фазі швидкість корозії усіх сталей із підвищенням температури від 25 до 60 °С змінюється мало і лише за температури понад 60 °С вона різко зростає: наприклад, для сталі Р-105 у 3 рази (рис.2, кр. 1'), а для листової сталі 20 у 2 рази (рис. 2, кр. 3').



*Рис 2.* – Вплив температури на швидкість корозії низьколегованих сталей у парогазовій (1 - 3) та рідинній (1' - 3') фазах розчину NACE:  
 1, 1' – сталь Р-105;  
 2, 2' – трубна сталь 20;  
 3, 3' – листовая сталь 20.  
 Тиск – 0,5 МПа.

Корозійна тривкість в середовищі NACE найвища у листової сталі 20, найнижча – у сталі Р-105. На зразках трубної і листової сталі 20, випробуваних у рідинній фазі, виявлено поверхневі пухирі діаметром до 3 мм (рис. 3); у сталі Р-105 пухирі не утворилися. У парогазовій фазі поверхневого пухиріння не виявлено для жодної сталі. На зразках сталі 20, випробуваних за температури 95°С у рідинній фазі, виявлено поверхневі відшарування.

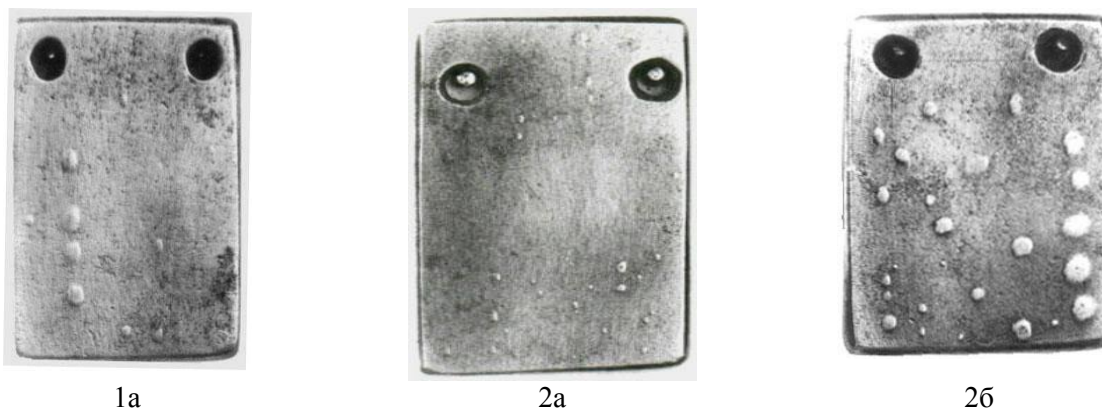


Рис.3. – Зразки трубної (1) і листової (2) сталі після 20 год. випробувань у розчині NACE за температур 60 °C (а) і 95 °C (б).

Для повнішої імітації умов роботи матеріалів нафтогазовидобувного обладнання, яке працює в середовищах з домішками  $H_2S$  і  $CO_2$  проведено корозійні дослідження у водно-вуглеводневому середовищі. Водна складова середовища – 5%-й р-н NaCl + 0,5%  $CH_3COOH$ , вуглеводнева – газ, об'ємне співвідношення компонентів 3 : 1.

При введенні у випробувальне середовище вуглеводневого компонента – газу у співвідношенні 3 : 1 корозійна тривкість трубної і листової сталі 20 не змінилась за температур 25 °C і 60 °C, а для сталі P-105 – зменшилась у 1,5 раза (рис. 4, кр.1).

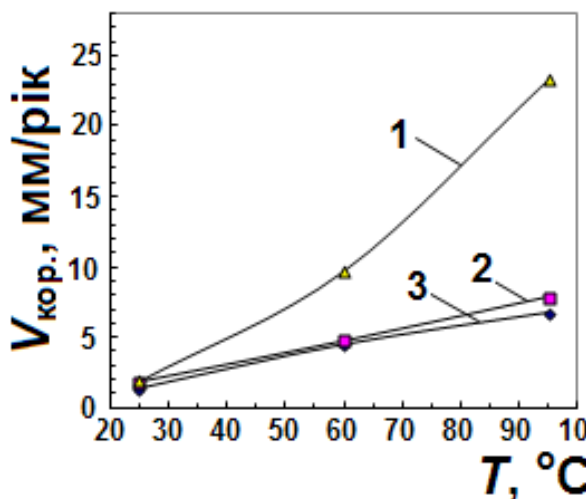


Рис.4. – Вплив температури на швидкість корозії низьколегованих сталей у рідинній фазі розчину NACE+ $H_2S$ + $CO_2$ +газ:  
1 – сталь P-105;  
2 – трубна сталь 20;  
3 – листовая сталь 20.

У цьому середовищі найнижчу корозійну тривкість має сталь P-105, особливо за підвищених температур. Корозійна тривкість сталі 20 у 2-3 рази вища, ніж сталі P-105 (рис. 4).

#### Висновки.

Отже, підсумовуючи, відзначимо, що в інтенсивно перемішуваному хлоридному середовищі з домішками  $H_2S$  і  $CO_2$  швидкість корозії низьколегованих сталей у рідинній фазі вища, ніж у парогазовій: за температури 25 °C – у 2 рази, за температури 60 °C – у 3 рази, а за температури 95 °C – у 4 рази. У більшості випадків залежність швидкості корозії від температури експоненційна. Серед досліджених сталей найбільш корозійнотривкими виявились листовая і трубна сталь 20, а найменш тривкою – сталь P-105. Проте сталь 20 виявляє схильність до поверхневого пухиріння, на відміну від сталі P-105, яка є стійкою до цього виду руйнування. Тому сталь P-105 можна використовувати у нафтогазовій промисловості, застосувавши засоби захисту від загальної корозії, наприклад, інгібітори.

**Література:**

1. Myroslav Khoma and Halyna Chumalo. Effect of Hydrogen Sulfide Environment on the Serviceability of Structural Materials for Oil and Gas Equipment // Innovations in Corrosion and Material Science. – 2014 –№ 4.– P 1 – 4.
2. NACE Standard MR-0175-96. Standard Material Requirements Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Materials for Oilfield Equipment.- Houston, Tx.: National Association of corrosion Engineers (NACE). – 1996. – 30 p.
3. Дослідження працездатності насосно-компресорних труб зі сталі групи міцності К /О.І, Радкевич, Г. В. Чумало, Р.М. Юркевич, А.В. Василик, І.М. Антошак // Фіз.- хім. механіка матеріалів.–2005.– № 1 С.109–110.
4. Мирослав Хома, Галина Чумало. Вплив сірководневого середовища на роботоздатність конструкційних матеріалів нафтогазовидобувного обладнання // Зб. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій під заг. ред. В.В. Панасюка – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2014 – С. 716 – 719.
5. Радкевич О., Чумало Г., Юркевич Р., Антошак І. Роботоздатність конструкційних матеріалів деталей фонтанної та запірної арматури нафтогазовидобувного обладнання у сірководневостійкому виконанні / Машинознавство.– 2013 – №№ 3–4 – С. 32 –39.

**Рецензенти:**

**Білий Левко Михайлович** - старший науковий співробітник відділу фізико – хімічних методів протикорозійного захисту металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, канд. техн. наук.

Стаття надійшла до редакції 12.12.2019