

Галина ЧУМАЛО¹, Роман ЮРКЕВИЧ², Зіновій ІЛЬНИЦЬКИЙ³

РОБОТОЗДАТНІСТЬ ВІТЧИЗНЯНИХ ТА ЗАРУБІЖНИХ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ В МІНЕРАЛІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ З ДОМІШКАМИ H₂S І СО₂

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна. E-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua*

²*Академія сухопутних військ ім. Петра Сагайдачного
вул. Героїв Майдану, 32, м. Львів, 79000, Україна.*

³*Науково-виробнича компанія "ГАЛИЧЧИНА"
вул. Стрийська, 443, 82106, м. Дрогобич, Україна.*

Halyna CHUMALO¹, Roman IURKEVYCH², Zinoviï ILNYTSKYI³

THE WORKABILITY OF DOMESTIC AND FOREIGN PIPE STEELS IN MINERALIZED ENVIRONMENTS WITH H₂S AND CO₂ IMPURITIES

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute
5, Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua*

²*Petro Sahaidachny National Academy of Ground Forces
32, Heroyiv Maydanu, St., Lviv, 79000, Ukraine.*

³*Scientific-Production Company "HALYCHYNA"
443, Stryyska St., Drohobych, 82106, Ukraine.*

ABSTRACT

Corrosion damages of the tubing and of an industrial pipeline metal made of S-95 foreign steel, and domestic 20 steel after operation in the gas condensate fields have been analyzed. It is shown that on the surface of noninhibited tubes of C-95 steel there are corrosive ulcers that pass into cracks and superficial blistering. The corrosion rate of noninhibited pipes reaches 0.58... 0.88 mm / year, and the inhibited ones - 0.10... 0.16 mm / year. The inner surface of the 20 pipe steel is damaged by ulcers and blisters. The average value of the corrosion rate of the upper part of the pipeline does not exceed 0.02 mm / year and the lower one is ~ 0.11 mm / year. The corrosion and corrosion-mechanical strength of the casing and tubing of the strength group D, K, L domestic pipe steels and foreign S-75 and P-105 were evaluated. It was established that the steel of K strength group (domestic) and foreign - S-75 are not subject to HIC and surface blistering, demonstrate high corrosion resistance, and their guaranteed resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking (SSCC) in NACE solution is $\sigma_{SSC} \geq 0,8\sigma_{0,2}$, which meets the standard requirements of NACE MR-0175-99. Domestic D steel is somewhat inferior to the foreign S-75 steel, and L steels and P-105 steel are extremely sensitive to SSCC. It was revealed that the corrosiveness of stratum water is significantly lower than that of NACE solution. Investigations of SSCC carried out in stratum water had been showed that domestic K, D steels and foreign C-75 steels have high operability in stratum water, and L and P -105 steels - unacceptably operability. In order to protect against possible corrosion destruction of gas equipment of Ukraine, the corrosion inhibitors of Naftohim-3, Naftohim-8 produced by the enterprise "Halychyna" (Ukraine) and Dodikor of German production were investigated.

KEY WORDS: *steel, tubing, pipeline, sulfide hydrogen, corrosion rate, stress corrosion cracking.*

ВСТУП

Технологічні продукти газових родовищ містять такі корозивні компоненти як сірководень, меркаптанові сполуки, вуглекислий газ. В Україні приблизно третина з новорозвіданих газових родовищ містить сірководень в концентраціях до 1% vol. Основні конструкційні матеріали обладнання газонафтовидобувної та переробної промисловості – низьколеговані сталі – часто зазнають інтенсивної корозії, корозійного розтріскування (КР), розтріскування, ініційованого воднем (ВІР) та сірководневого корозійного розтріскування під напруженням (СКРН). Це зумовлено

складними умовами експлуатації більшості газових та нафтових родовищ, а саме: високими тисками і температурами, присутністю в технологічних середовищах H_2S і CO_2 , хлоридів, тощо. Тому нафтогазові родовища з домішками сірководню, які є в Україні, слід облаштовувати устаткуванням у сірководневостійкому виконанні. Одним з визначальних шляхів забезпечення належної корозійної та корозійно-механічної тривкості в умовах дії технологічних середовищ і робочих навантажень сталей і сплавів є оптимізація їхнього хімічного складу та структури, а також використання ефективних методів захисту, зокрема інгібіторів.

Мета роботи – дослідити корозійну та корозійно – механічну поведінку низки трубних сталей у сірководневих середовищах та визначити можливість застосування вітчизняних трубних сталей на газових родовищах України, які містять сірководень.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Визначення опірності корозійному розтріскуванню під статичним навантаженням матеріалів проводили відповідно до стандарту NACE [1] та МР 185-86 [2] на установках Zst 3/3 під статичним одноосним навантаженням циліндричних зразків діаметром 6,4 mm, встановлених у комірки з розчином. Критерій опірності сірководневу корозійному розтріскуванню – порогове напруження σ_{th} , нижче від якого зразки не зруйнувалися за бази випробувань. База випробувань – 720 h. Швидкість корозії визначали масометричним методом. Хімічний склад та механічні властивості досліджуваних сталей приведені в таблиці 1. Для досліджень використовували стандартний розчин NACE (5%-ий водний розчин $NaCl$ + 0,5%-ий CH_3COOH , насичення H_2S , pH 3...4, 22+3°C); модельну морську воду (ММВ); 3% розчин морської солі, mass. %: $NaCl \leq 86,5$; $Ca^{2+} \leq 1,5$; $Mg^{2+} \leq 2,0$; $K^+ \leq 1,11$; $SO_4^{2-} \leq 7,68$; $HCO_3^- \leq 0,41$; інші $\leq 0,8$; – ММВ, насичену сірководнем; пластову воду газового родовища (тип пластової води - хлоридно-кальцієвий, вміст іонів, mg-ekv/l: 890,7 $Na^+ + K^+$; 142 Ca^{2+} ; 72 Mg^{2+} ; 1078 Cl^- ; 4,2 SO_4^{2-} ; 22,5 HCO_3^- ; загальна мінералізація 2209,4; pH 8,71; 20±2 °C).

З метою оцінки характеру деградації металу газовидобувного обладнання в середовищах з високим (понад 20% vol.) та низьким (до 1% vol.) вмістом сірководню проаналізовано корозійні пошкодження металу колон насосно-компресорних труб (НКТ) та промислового трубопроводу зі сталей, відповідно закордонного (С-95) та вітчизняного (сталь 20) виробництва після експлуатації на газоконденсатному родовищі А з високим вмістом сірководню (пластовий тиск 70 МПа, вміст H_2S та CO_2 до 25 % , пластова вода з pH ≤ 5 , концентрація хлорид-іонів 135 g/l) та родовищі М з низьким вмістом сірководню. Концентрація H_2S в пробах останнього родовища, відібраних у різні роки, коливалась в межах 0,18...0,28 %. Середній пластовий тиск знизився під час розробки з 5,25 до 1,1 МПа, тип пластової води хлоркальцієвий, мінералізація 500 mg/l, pH 6,8...7,2 [3].

Для досліджень виготовлено зразки з ділянок обладнання газоконденсатного родовища А – сталь С-95 з частини колони НКТ $\varnothing 88,9 \times 7,34$ mm нижче пакера, яка не інгібується, термін експлуатації 621 доба; НКТ $\varnothing 88,9 \times 7,34$ mm (інгібована частина НКТ) свердловини, експлуатація протягом 561 доби та трубної сталі 20 після 26-річної експлуатації на газовому родовищі М.

Досліджували корозійну та корозійно – механічну поведінку сталей за групою міцності Д, К, Л та закордонних С-75 і Р-105 з метою можливого їхнього застосування на родовищах, технологічний продукт яких містить сірководень (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад та механічні властивості досліджуваних сталей
Table1. The chemical composition and mechanical properties of the investigated steels

Матеріал	Вміст елементів, %								σ_T	σ_B
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	інші		
Сталь К	0,30	0,8	0,17	–	–	0,02	0,013	–	542	987
Сталь С-75	0,22	1,01	0,26	–	–	0,008	0,015	0,035 Al	527	≤ 668
Сталь Д	0,41	0,65	0,17	–	–	$\leq 0,045$	$\leq 0,045$	–	≥ 380	≥ 650
Сталь Л	Не регламентується					$\leq 0,045$	$\leq 0,045$	–	≥ 650	≥ 800
Сталь Р-105	0,30	0,66	0,2	0,25	0,2	0,04	0,03	–	≥ 724	≥ 827
Сталь С-95	0,25	0,5	0,25	1,1	–	$\leq 0,01$	$\leq 0,015$	0,3-0,6 Mo	655	724
Сталь 20	0,17	0,35	0,17	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,025$	$\leq 0,04$	0,25 Cu	290	350

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що на поверхні інгібованих НКТ зі сталі С-95 спостерігаються корозійні виразки, які переходять у тріщини (рис. 1 *a*), та поверхневе пухиріння (рис. 1 *b*). У центральній частині стінки труб виявлено пори, викликані, очевидно, наводнюванням металу (рис. 1 *c*). На поверхнях неінгібованих труб зафіксовано корозійні виразки з тріщинами, поверхневі тріщини та внутрішні тріщини воднем ініційованого розтріскування ВІР.

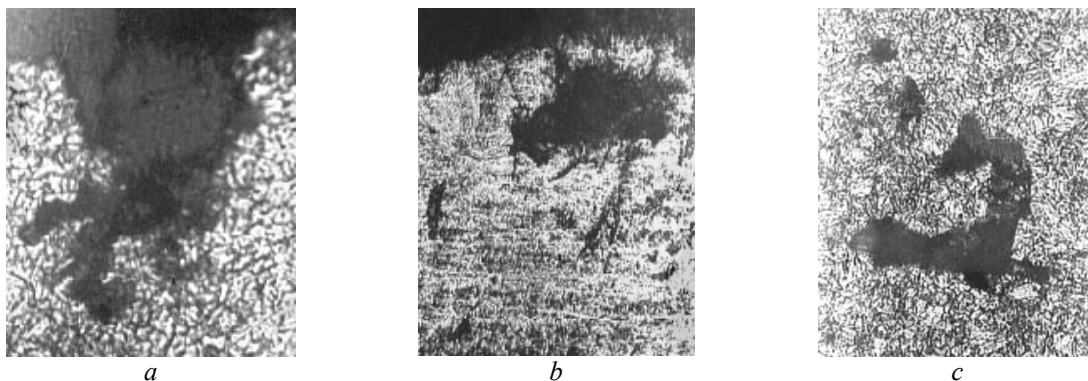


Рис.1. Корозійна виразка, що переходить у тріщину (*a*), поверхневий пухир (*b*), внутрішні пори (*c*) у металі інгібованої НКТ зі сталі С-95: *a* – внутрішня поверхня труби; *b*– зовнішня; *a*, *b* – $\times 200$; *c* – $\times 400$.

Fig.1. Corrosion ulcer that turns into a crack (*a*), superficial blister (*b*), internal pores (*c*) in the metal of the inhibited tubings of C-95 steel: *a* - inner surface of the pipe; *b*– external surface of the pipe; *a*, *b* – $\times 200$; *c* – $\times 400$.

Встановлено, що найбільших корозійних втрат зазнали неінгібовані НКТ, товщина стінки яких зменшилася на 2,0...3,0 mm від номінального значення, тоді як інгібованих – на 0,3...0,5mm. Швидкість корозії неінгібованих труб досягає 0,58...0,88 mm/year, а інгібованих – 0,10...0,16 mm/year. За невеликої товщини стінки НКТ (7,34 mm) такі високі швидкості корозії неінгібованих труб неприпустимі, оскільки час надійної експлуатації свердловини буде дуже коротким (фактичний період експлуатації свердловин, на яких зроблено вирізки НКТ, не досягав навіть двох років).

За час експлуатації родовища М знизився пластовий тиск та концентрація сірководню, що зменшило агресивність газу. На основі проведених металографічних досліджень металу трубопроводу зі сталі 20 виявлено, що внутрішня поверхня труби пошкоджена виразками та пухирями. У внутрішньому приповерхневому шарі металу труби виявлено мікропори. Встановлено, що метал деградує поступово від внутрішньої поверхні вглиб металу. Продукти корозії переважно виявлено на дні труби; середнє значення швидкості корозії верхньої частини трубопроводу не перевищує 0,02 mm/year, а нижньої ~ 0,11 mm/year, що зумовлено вологою, абразивними домішками тощо.

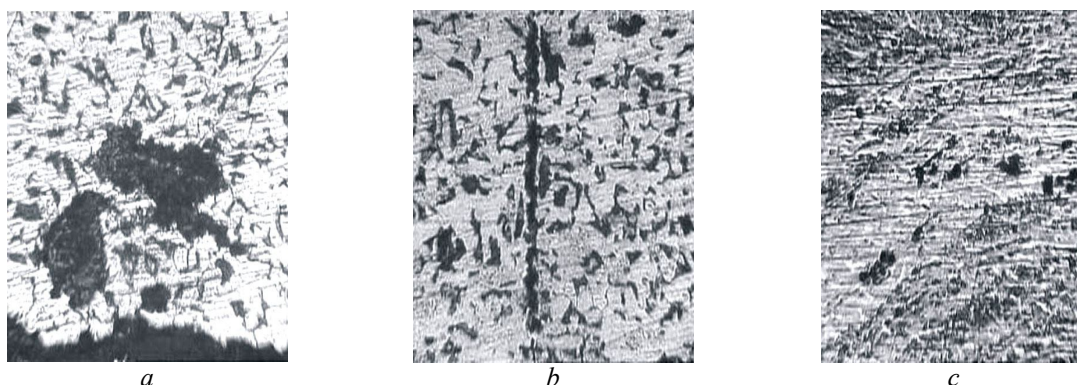


Рис. 2. Корозійні пошкодження внутрішнього (*a*, *b*) та зовнішнього (*c*) поверхневих шарів металу труби зі сталі 20 під час тривалої експлуатації у сірководневому середовищі: *a* – $\times 200$; *b*, *c* – $\times 320$.

Fig. 2. Corrosion damage of the inner (*a*, *b*) and outer (*c*) surface layers of the metal of the 20 pipe steel during long-term operation in a hydrogen sulfide medium: *a* – $\times 200$; *b*, *c* – $\times 320$.

Отже, під час експлуатації в метали НКТ та промислового трубопроводу сталей С-95 і 20 утворюються корозійні виразки, корозійні тріщини і водневі пухири, тобто, сталі проявляють схильність до СКРН та ВІР.

На основі проведених корозійно-механічних досліджень вітчизняної сталі К та закордонної – С-75 встановлено, що обидві сталі не схильні до ВІР та поверхневого пухиріння, демонструють високу корозійну тривкість, а їхня гарантована тривкість до СКРН в розчині NACE – не менше 0,8 від мінімально допустимого значення умовної границі текучості сталі: $\sigma_{ssc} \approx 0,8\sigma_{0,2}$ (рис. 3) [4-8], що задовольняє стандартні вимоги NACE MR-0175-99.

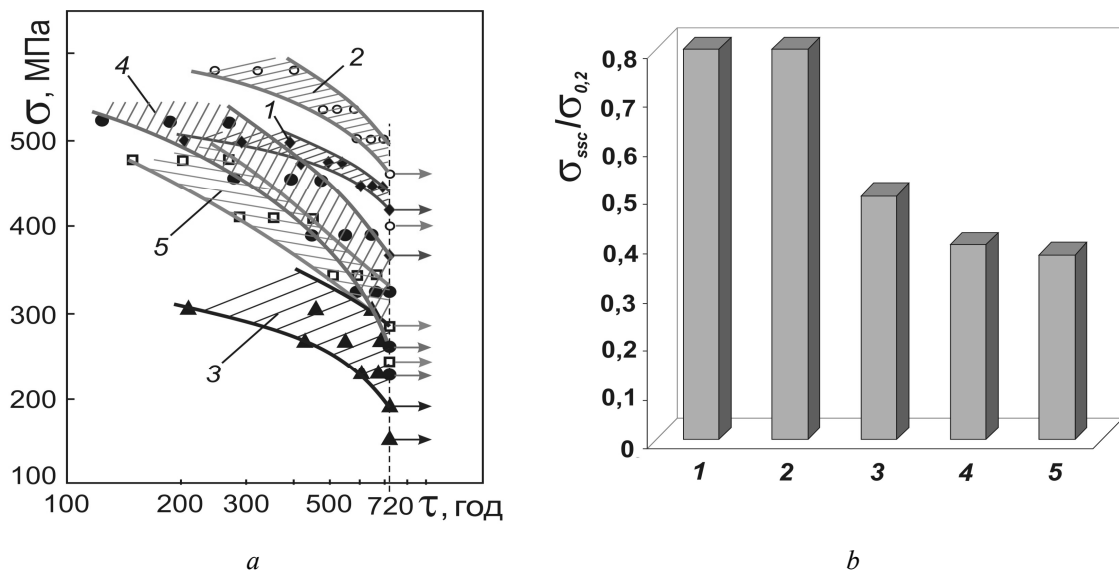


Рис.3. Схильність до СКРН (а) та порогові значення опірності сірководневу розтріскуванню (b) сталей С-75 (1), К (2), Д (3), Л (4) та Р-105 (5) у розчині NACE.
Fig.3. Susceptibility to SICC (a) and threshold values of resistance to hydrogen sulfide cracking (b) of C-75 (1), K (2), D (3), L (4) and P-105 (5) steels in NACE solution.

За опірністю СКРН вітчизняна сталь Д ($\sigma_{ssc} \approx 0,6\sigma_{0,2min}$) дещо поступається закордонній С-75, а сталі Л і Р-105 надзвичайно чутливі до СКРН. Виявлено, що корозійна агресивність пластової води значно нижча, ніж середовища NACE (табл. 2). У ній нема поверхневого пухиріння та ВІР трубних сталей, а швидкість загальної корозії в 5-7 разів нижча від швидкості корозії у розчині NACE.

Таблиця 2. Корозійна тривкість низьколегованих сталей у сірководневих середовищах
Table 2. Corrosion resistance of low-alloy steels in hydrogen sulfide environments

Сталь	Пластова вода		Середовище NACE	
	<i>П</i> , mm/year	Бал корозійної тривкості ¹	<i>П</i> , mm/year	Бал корозійної тривкості ¹
С-75	0,022	4	0,12	6
Р-105	0,024	4	0,14	6
Д	0,024	4	0,17	6
К	0,0078	3	0,069	5
Л	0,024	4	0,12	6

Примітка. За 10-ти бальною шкалою, ГОСТ 13819-68

На основі проведених досліджень СКРН у пластовій воді, встановлено, що зразки зі сталей С-75, К і Д витримали повний цикл випробувань протягом 720 годин без руйнування. Натомість зразки сталей Р-105 і Л зруйнувалися відповідно через 600...670 і 520...630 h.

Отже, вітчизняні сталі К, Д та зарубіжна С-75 мають високу опірність СКРН і працездатність у пластовій воді, а сталі Л і Р-105 – неприпустимо низьку опірність СКРН. Враховуючи, що навантаження на обсадні труби та НКТ є невеликими, оскільки глибина

газових свердловин Західного регіону до 1400 м, можна стверджувати, що сталь Д придатна для облаштування неглибоких газових свердловин з невеликим вмістом сірководню у природному газі та за наявності інгібіторного захисту.

ВИСНОВКИ

Під час експлуатації газових та газоконденсатних родовищ, технологічний продукт яких містить сірководень, в металі НКТ та промислового трубопроводу сталей С-95 і 20 утворюються корозійні виразки, корозійні тріщини і водневі пухирі, тобто, сталі проявляють схильність до СКРН та ВІР як на родовищах з високим вмістом сірководню ($> 20\% \text{ vol}$), так і з низьким ($< 1\% \text{ vol}$). Проте час надійної експлуатації свердловини на родовищах з високим вмістом сірководню є дуже коротким порівняно з родовищами, де вміст сірководню є низький. Встановлено, що найбільших корозійних втрат зазнають неінгібовані НКТ та трубопроводи.

Корозійно-механічні дослідження вітчизняної сталі К та закордонної – С-75 встановили, що обидві сталі мають високу корозійну тривкість, не схильні до ВІР та поверхневого пухиріння, а порогові напруження в розчині NACE – не менше 0,8 від мінімально допустимого значення умовної границі текучості сталі: $\sigma_{th} \approx 0,8\sigma_{0,2}$ (рис. 3), що задовольняє стандартні вимоги NACE MR-0175-99.

Показано, що вітчизняна сталь Д придатна для облаштування неглибоких газових свердловин з невеликим вмістом сірководню у природному газі.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах. Методические рекомендации МР 185-86. – М.: ВНИИМАШ, 1986. – 51с.
3. Дослідження ступеня деградації металу трубопроводів нафтогазовидобувного обладнання після довготривалої експлуатації / О.І. Радкевич, І.М. Домінюк, Г.В. Чумало, Р.М. Юркевич / IV Міжнародна наукова конференція “Ефективність реалізації научного, ресурсного і промислового потенціала в сучасних умовах”. – Славськ, 2004. – С. 83–86.
4. Конструкційні сталі для газовидобувного обладнання, що працює в сірководневих середовищах / О.І. Радкевич, Г.В. Чумало, І.М. Домінюк, Р.М. Юркевич // *Машинознавство*.–2007. – № 5. – С. 14–16.
5. Sulfide hydrogen and metal of gas field equipment / O. Radkevych, H. Chumalo, I. Dominyuk, R. Iurkevych // *International Corrosion Engineering Conference*. – Seoul (Korea), 2007. – CD ROM.
6. 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.
7. Influence of hydrogen sulfide on the equipment for Oil and Gas industry / Hanna Pokhmurska, Halyna Chumalo, Mykhailo Student, Bohdan Datsko, Yevhen Kharchenko // *Eurocorr* 18, Krakow, Poland, 2018, № 120655.
8. Some ways to ensure reliable operation of oil and gas equipment in hydrogen sulfide environment / H. Chumalo, M. Student, B. Dacko, Ye. Kharchenko // *The Journal of Corrosion Science and Engineering*. – 2018. Vol. 21. preprint 23.