ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Особенности коррозионного воздействия меркаптанов, растворенных в попутном нефтяном газе и ШФЛУ, на металл трубопроводов

Докладчик:
Ведущий инженер отдела металловедения
Левахина Анна Николаевна

Цель и объекты исследования

Цель:
оценка возможности использования действующей инфраструктуры трубопроводов из сталей марок 09Г2С и 13ХФА Большетирского месторождения ООО «ИНК» для транспортировки ПНГ и ШФЛУ с повышенным содержанием меркаптанов.

Задачи:
определение скоростей общей, локальной коррозии сталей марок 09Г2С, 13ХФА в рамках оценки возможности транспортировки ПНГ и ШФЛУ с повышенным содержанием меркаптанов (до 0,05 – 0,08%масс.)
в трубопроводах из данных марок стали

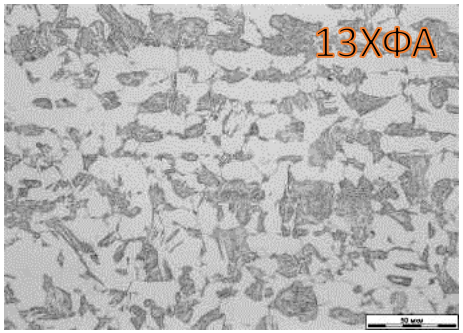
Объекты исследования :
Сталь 09Г2С в структурном состоянии после прокатки;
Сталь 13ХФА, гр. пр. К52 после термической обработки по режиму: закалка + отпуск.

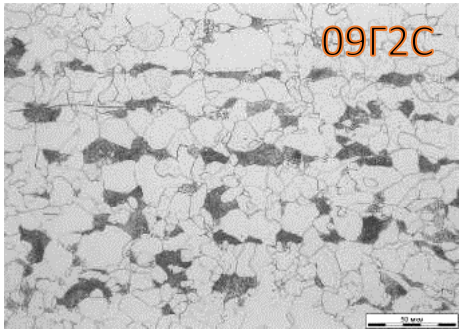
Характеристики объектов исследования

Химический состав стали

Марка стали	Массовая концентрация, %														
	C	Mn	Si	Mo	Cr	V	Cu	Co	Ni	Nb	Ca	Ti	Al	S	P
13ХФА	0,13	0,16	0,26	0,19	0,57	0,04	0,14	-	0,10	-	0,002	<0,005	0,02	0,001	0,006
09Г2С	0,10	1,60	0,60	0,01	0,02	0,01	0,1	0,01	0,03	0,01	-	0,02	0,1	0,009	0,016

Микроструктура объектов исследования

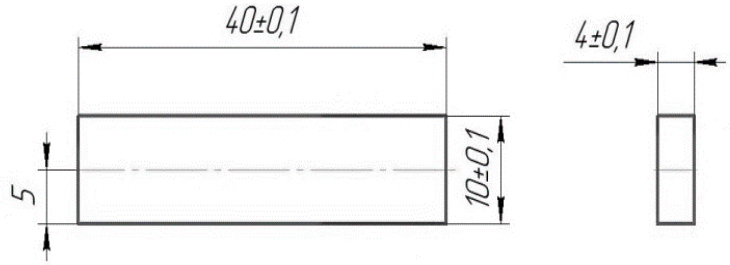




Механические свойства

Марка стали	Точка замера	Значение твердости, HRB			Ударный изгиб		Одноосное растяжение по ГОСТ 10006 Цилиндрические образцы			
		Наруж.	центр.	внутр.	KCV -60°C, Дж/см^2	ДВС, %	$\sigma_в$	$\sigma_т$	δ	$\sigma_т/\sigma_в$
							МПа		%	-
13ХФА	1	87,2	89,5	90,0	119	22	564	500	24,7	0,89
	2				102	16	567	499	24,0	0,88
	3				124	30	-			
09Г2С	1	82,6	83,3	83,0	93	37				
	2				44	10				
	3				78	34				
Требования ТУ 14-3Р-124-2017, гр.пр.К52 (сталь 13ХФА)										
	Не более 92 HRB				98 при -50°C	≥50 при -50°C	≥ 510	372-530	≥23	≤0,90
Требования ГОСТ 19281 (сталь 09Г2С)										
	-				-	-				

Образцы для оценки общей и локальной скоростей коррозии

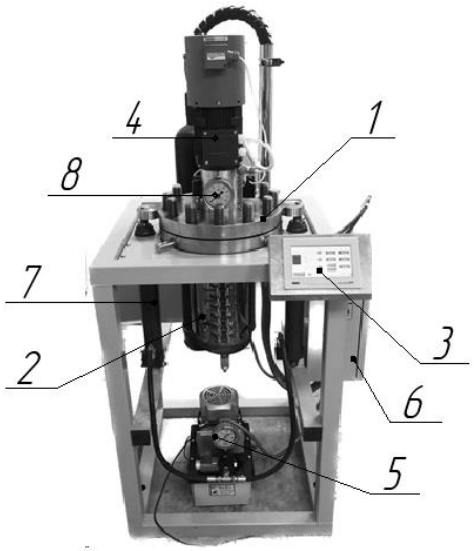


Условия проведения испытаний

Условия проведения испытаний

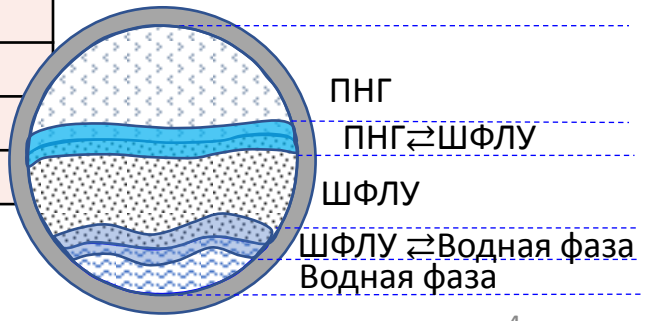
№	Моделируемая среда	Состав, масс. %	Марка стали образцов	Давление, МПа	Темпе-ратура, °С	Продолжи-тельность, ч
1	**Влажный ПНГ**	H_2O – 0,11; Cl^- – 156000 мг/л; CH_3SH – 0,05; CH_3OH – 0,01 N_2	09Г2С	9,8	40	240
			13ХФА			
2	**ПНГ⇄ШФЛУ**	⇕	09Г2С			
			13ХФА			
3	**ШФЛУ**	C_6H_{14} –до 100; CH_3SH – 0,08; CH_3OH – 0,7; N_2	13ХФА			
4	**ШФЛУ⇄ водная среда**	⇕				
5	**Водная среда с Cl^-**	H_2O – 100; Cl^- – 156000 мг/л; CH_3SH – 0,08; CH_3OH – 0,7 N_2	13ХФА			240
						720
			09Г2С			240
						720

Схема автоклавной установки



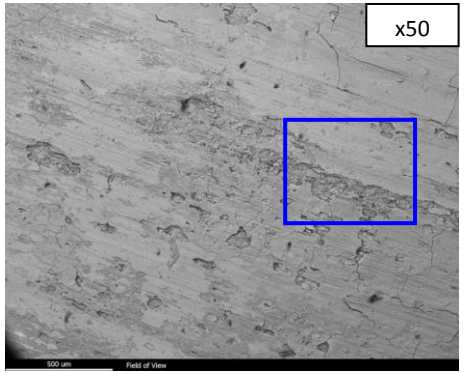
1 - крышка; 2 – корпус; 3 – панель управления; 4 - привод; 5 – маслостанция; 6 – шкаф управления; 7 - гидроцилиндры; 8 - манометр;

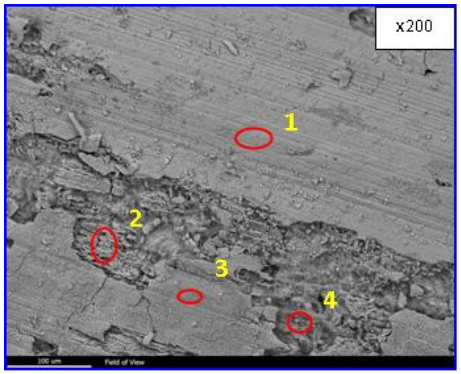
Распределение потоков



Результаты испытаний стали 09Г2С в водной среде

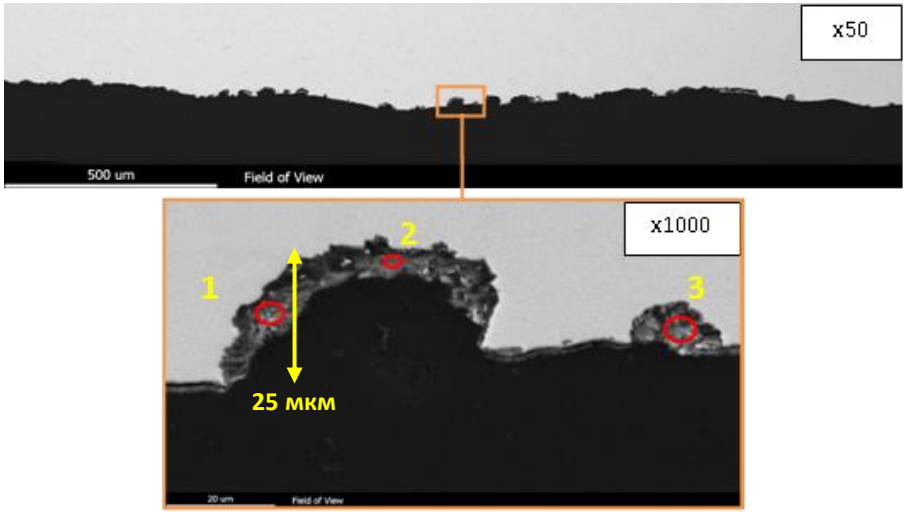
Поверхность образца





	Массовая концентрация элементов, %					
	O	Si	S	Cl	Mn	Fe
1	2,15	0,51	11,71	0,43	-	Ост.
2	3,12	-	20,39	0,66	-	Ост.
3	2,26	-	16,62	-	-	Ост.
4	7,01	0,61	5,34	-	5,50	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %			
	O	S	Mn	Fe
1	7,49	6,88	2,63	Ост.
2	6,11	6,14	2,29	Ост.
3	3,87	15,84	-	Ост.

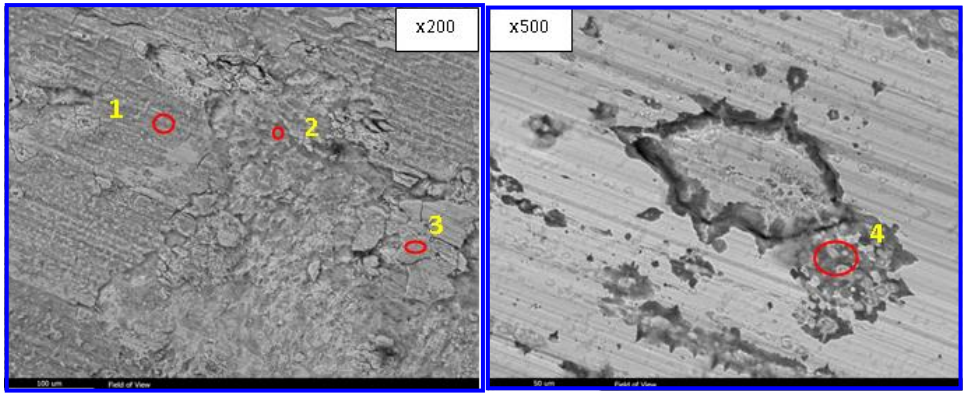
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК, мм/год
240	0,26	0,90
720	0,11	0,34

На поверхности образцов через 720ч. сформировался слой сульфидов FeS толщиной до 10мкм и множественные локальные поражения глубиной до 25 мкм. При увеличении выдержки в среде скорость общей локальной коррозии снизилась. Скорость общей коррозии составила 0,11 мм/год, локальной 0,3 мм/год.

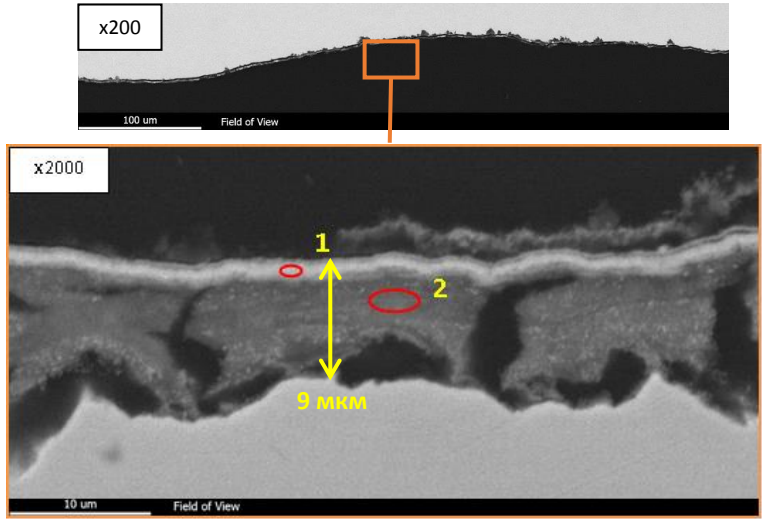
Результаты испытаний стали 13ХФА в водной среде

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %					
	O	S	Cl	Cr	Mn	Fe
1	5,90	10,55	-	6,04	1,23	Ост.
2	8,84	4,18	-	5,93	1,67	Ост.
3	4,44	22,07	0,53	2,07	0,51	Ост.
4	9,75	6,51	0,80	3,65	1,23	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %				
	O	S	Cr	Mn	Fe
1	5,21	16,38	1,58	-	Ост.
2	9,84	12,65	4,02	0,47	Ост.

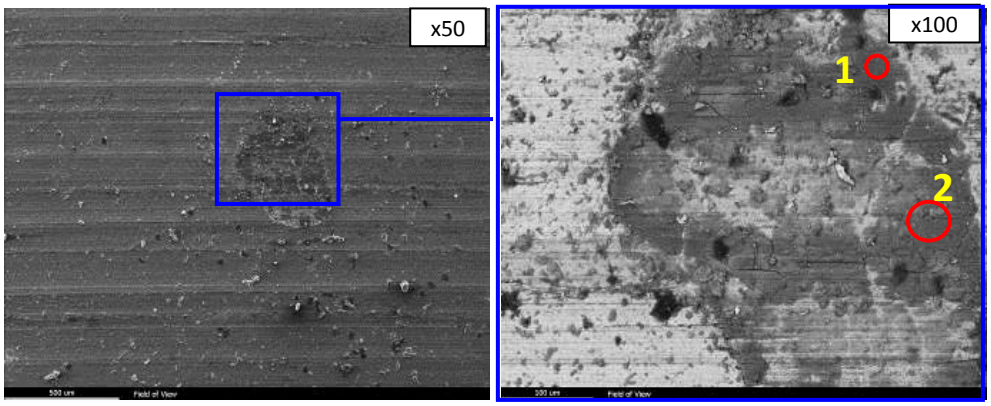
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,06	0,55
720	0,07	0,33

На поверхности образца сформировался неравномерный хрупкий слой сульфидов FeS толщиной до 9 мкм. Выявлены множественные локальные поражения глубиной до 25 мкм… С увеличением выдержки скорость локальной уменьшается, а общей коррозии несущественно увеличивается. Скорость общей коррозии 0,07мм/год, локальной 0,3мм/год. Ведущим механизмом коррозии в водной среде для обеих марок стали является локальная коррозия

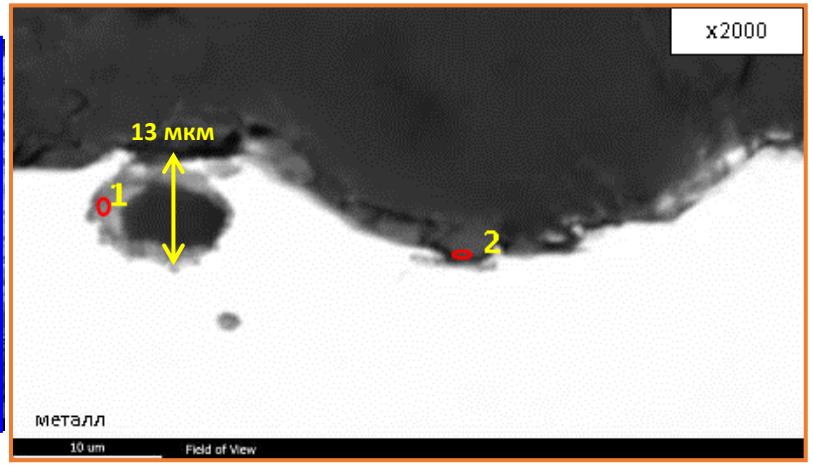
Результаты испытаний стали 13ХФА в среде, моделирующей переходную область ШФЛУ ⇄ водная среда

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %								
	O	Na	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe
1	13,05	4,63	3,51	1,35	1,92	1,04	4,38	0,46	Ост.
2	4,99	2,90	1,18	0,48	0,74	0,49	1,03	0,54	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %								
	O	Na	Mg	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
1	17,73	0,78	-	0,43	0,58	0,95	0,72	0,41	Ост.
2	13,20	0,54	1,55	0,58	0,87	5,54	-	-	Ост.

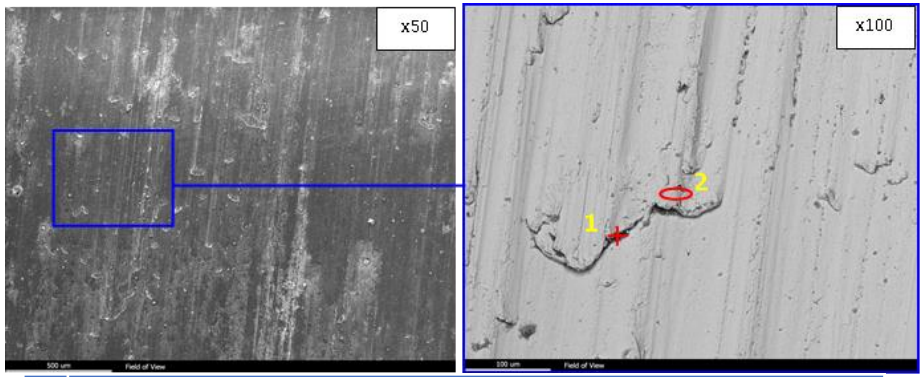
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,004	0,44

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный тонкий слой сульфидов FeS толщиной до 2 мкм и единичные локальные поражения глубиной до 13 мкм. Ведущим механизмом коррозии является язвенная коррозия, скорость общей коррозии близка к нулю.

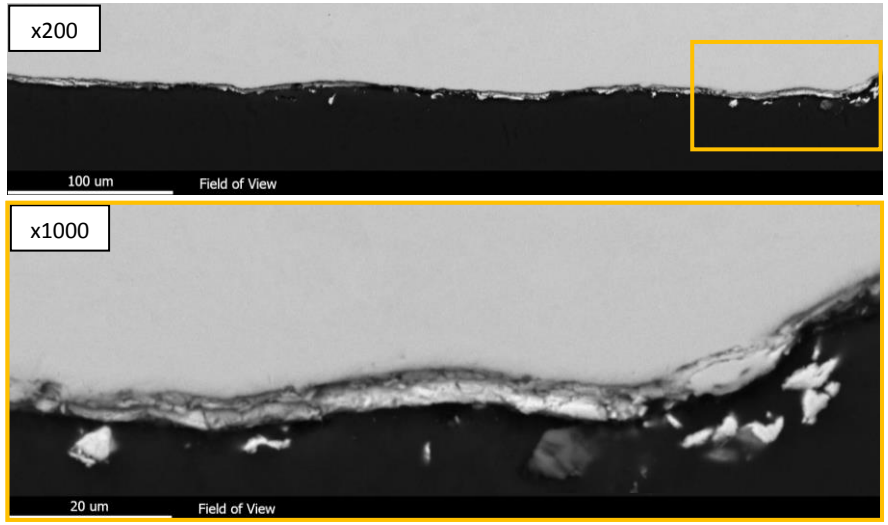
Результаты испытаний стали 13ХФА в среде ШФЛУ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %								
	O	Na	Mg	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe
1	10,59	4,26	0,60	1,71	3,93	4,13	4,28	-	Ост.
2	-	-	-	0,50	0,45	0,70	0,53	1,01	Ост.

Сечение образца



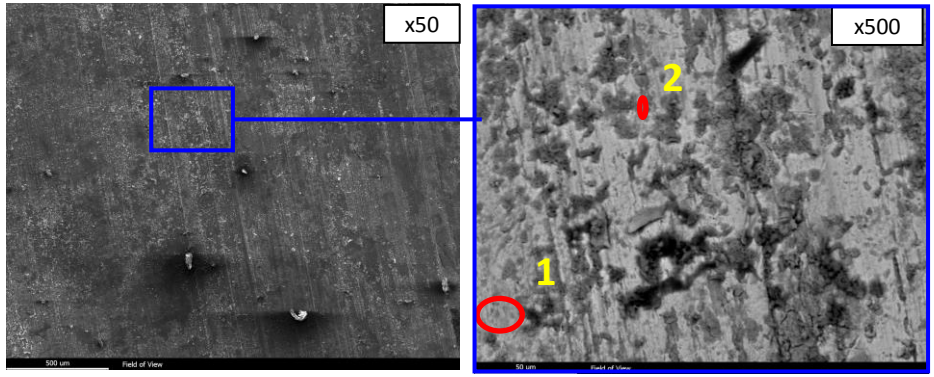
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,002	0,00

На поверхности образца через 240 ч. продуктов коррозии не выявлено. Локальных поражений также не выявлено. Скорость общей и локальной коррозии близка к нулю. Процесс коррозии в данной среде слабоактивный. ШФЛУ создает псевдапассивирующую поверхностную пленку аналогично ингибиторам коррозии.

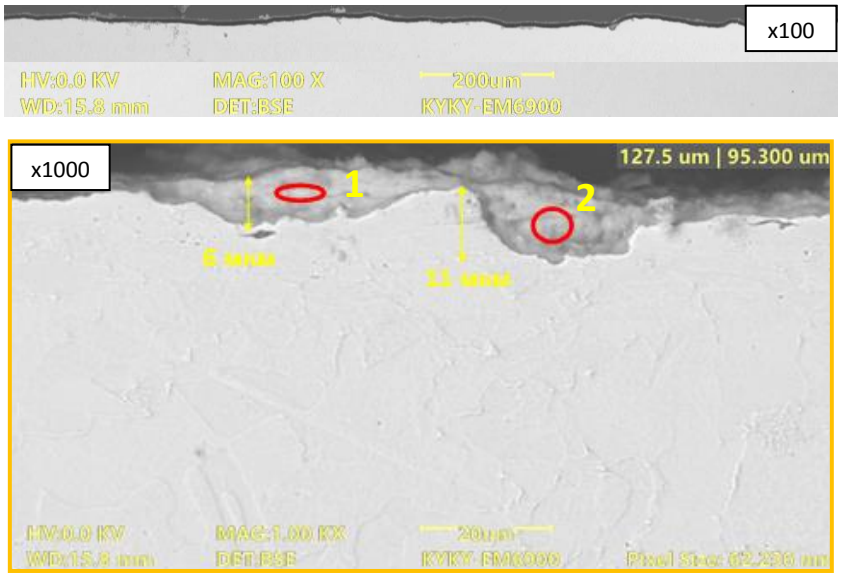
Результаты испытаний стали 09Г2С в переходной области ШФЛУ ⇄ ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %				
	O	Si	S	Mn	Fe
1	4,84	0,79	6,56	1,74	Ост.
2	6,08	1,08	17,37	1,46	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %					
	O	Si	S	Cl	K	Fe
1	10,53	0,42	14,15	0,17	0,23	Ост.
2	10,24	0,41	15,54	0,22	0,24	Ост.

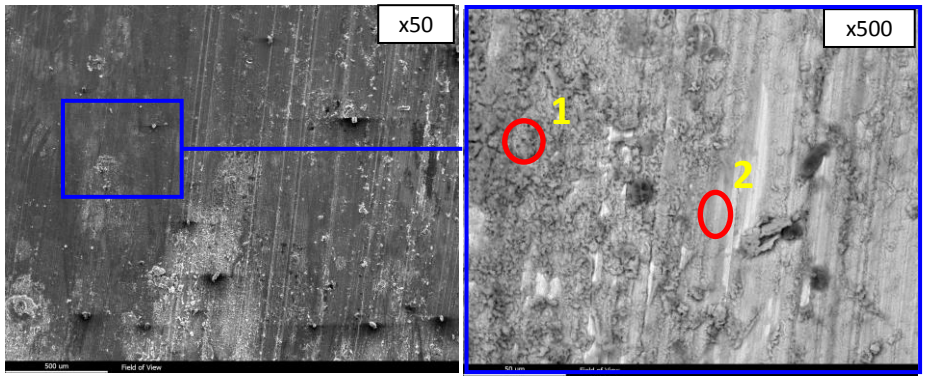
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,01	0,42

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный тонкий слой сульфидов FeS толщиной до 2 мкм и единичные локальные поражения глубиной до 11 мкм. Скорость общей коррозии (через 240 ч.) составила 0,01 мм/год, локальной коррозии 0,4 мм/год. В данной среде превалирует механизм локальной коррозии.

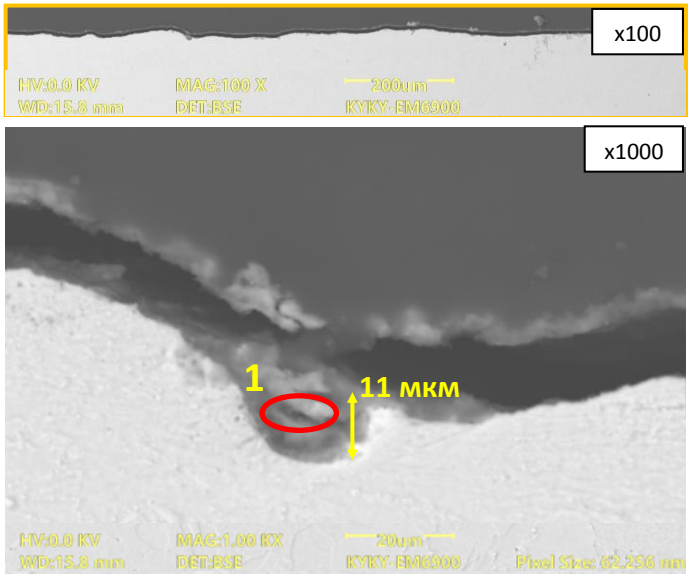
Результаты испытаний стали 13ХФА в переходной области ШФЛУ ⇄ ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %				
	O	S	Cr	Mn	Fe
1	13,22	6,61	0,58	0,50	Ост.
2	6,77	3,78	0,82	0,70	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %					
	O	Si	S	Cr	Mn	Fe
1	5,70	0,71	8,86	1,69	0,23	Ост.

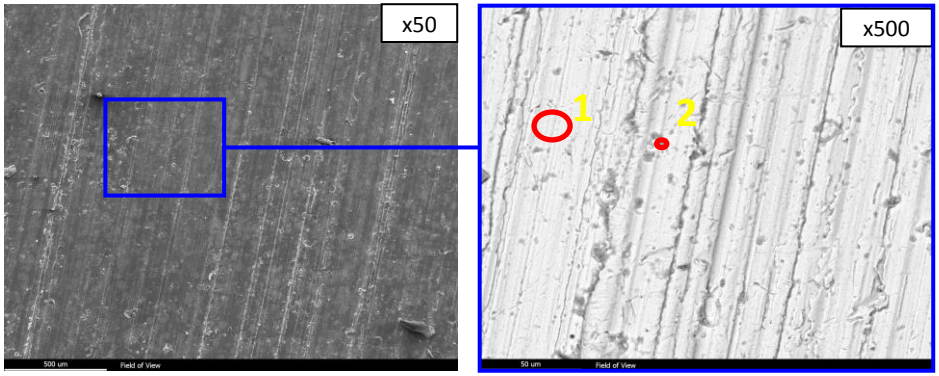
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,01	0,41

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный слой сульфидов FeS толщиной 2 мкм и единичные локальные поражения глубиной до 11 мкм. Скорости общей и локальной коррозии аналогичны полученным на стали 09Г2С, 0,01 и 0,4 мм/год, соответственно. Ведущим механизмом является локальная язвенная коррозия.

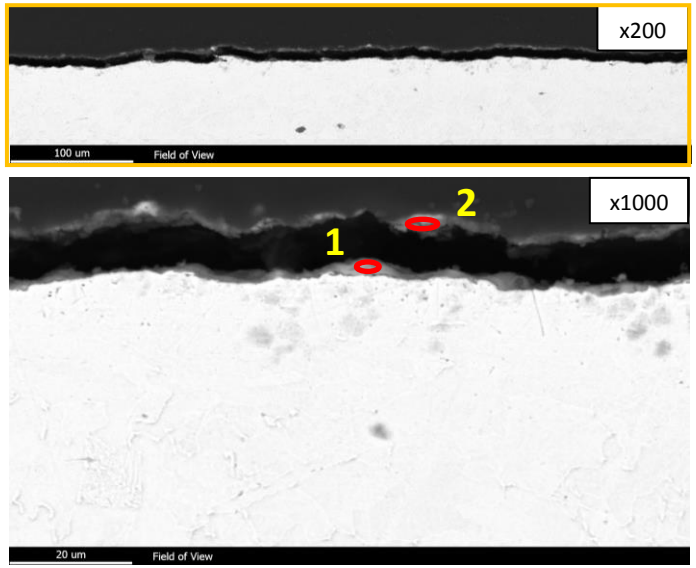
Результаты испытаний стали 09Г2С в среде ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %							
	O	Na	Mg	Si	S	Ca	Mn	Fe
1	-	-	-	1,17	3,06	-	1,95	Ост.
2	6,86	2,09	1,06	1,34	7,54	1,60	1,51	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %						
	O	Na	Si	S	Cl	Mn	Fe
1	8,31	1,07	0,52	9,24	0,47	0,47	Ост.
2	8,69	-	-	8,55	0,72	0,24	Ост.

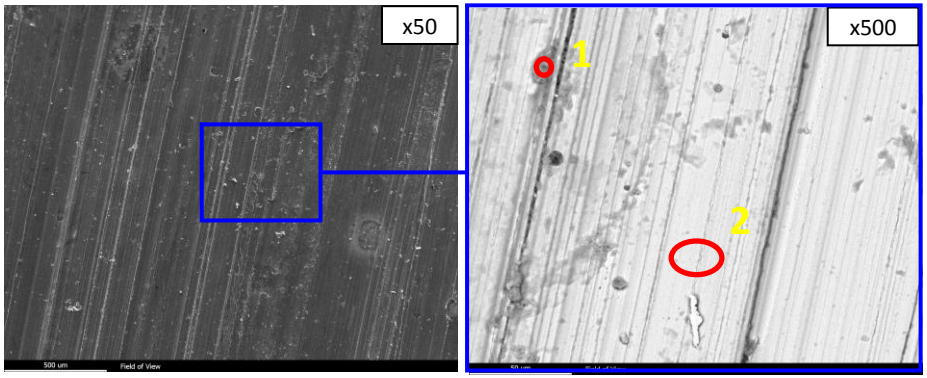
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,04	0,00

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный очень тонкий слой продуктов коррозии толщиной до 2 мкм, представленный оксидами и сульфидами железа. Локальных коррозионных поражений не выявлено. Скорость общей коррозии составила 0,045 мм/год. Ведущим механизмом разрушения является общая коррозия.

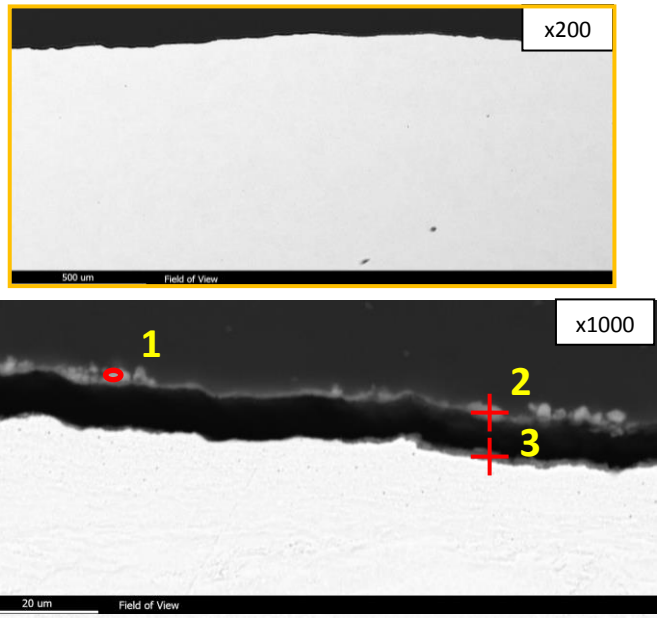
Результаты испытаний стали 13ХФА в среде ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %						
	O	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
1	5,84	0,70	5,71	1,09	-	-	Ост.
2	-	-	3,36	-	0,69	0,68	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %						
	O	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe
1	13,85	0,40	3,59	0,31	0,28	0,21	Ост.
2	10,91	0,39	2,85	-	0,25	0,28	Ост.
3	10,79	-	1,60	-	0,41	0,43	Ост.

Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,05	0,00

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный очень тонкий слой продуктов коррозии толщиной до 2 мкм, представленный оксидами и сульфидами железа. Локальных коррозионных поражений не выявлено. Скорость общей коррозии составила 0,05 мм/год. Ведущим механизмом разрушения является общая коррозия.

Результаты лабораторных испытаний

№	Моделируемая среда	Марка стали образцов	Продолжительность, ч	Ср. скорость ОК, мм/год, Kср	МСЛК мм/год	Вид коррозии по ГОСТ 9.908
1	Влажный ПНГ	09Г2С	240	0,040	0,00	Равномерная
		13ХФА	240	0,050	0,00	
2	Переходная область ПНГ⇄ШФЛУ	13ХФА	240	0,010	0,41	Равномерная, язвенная
		09Г2С	240	0,010	0,42	
3	ШФЛУ	13ХФА	240	0,002	0,00	Равномерная
4	Переходная область ШФЛУ⇄водная среда	13ХФА	240	0,004	0,44	Равномерная, язвенная
5	Водная среда с Cl⁻	13ХФА	240	0,062	0,55	Равномерная, язвенная
			720	0,075	0,33	
		09Г2С	240	0,085	0,90	Равномерная, язвенная
			720	0,110	0,34	

Процесс коррозии в моделируемых средах с меркаптаном наиболее активно развивается в водной фазе и переходных областях многослойногопотока ШФЛУ, за счет наличия свободных протонов H^+. В присутствии водной фазы меркаптаны взаимодействуют с металлом с образованием сульфидов железа. Легирование стали Cr слабо влияет на коррозионную стойкость в средах с растворенными меркаптанами аналогично средам с сероводородом.

В слое ШФЛУ, где хорошо растворяются меркаптаны, сталь 13ХФА характеризуется повышенной коррозионной стойкостью. Низкая скорость коррозии в данной среде обусловлена отсутствие водной фазы и свободных протонов H^+.

В переходных зонах периодически создаются условия препятствующие адсорбции меркаптанов и их взаимодействию с металлом, что тормозит процесс общей коррозии, преобладает язвенная коррозия.

ВЫВОДЫ

По результатам проведённых лабораторных испытаний в различных средах, содержащих растворенные меркаптаны, установлено::

- введу расслоения потока добываемого флюида процесс коррозии развивается неравномерно по сечению трубы. Наиболее агрессивные условия создаются в слоях, содержащих водную фазу;
- в водном растворе, насыщенном меркаптанами, развивается процесс коррозии металла с образованием слоя сульфида FeS. С увеличением продолжительности выдержки толщина слоя и площадь покрытия им образца увеличивается, что замедляет дальнейший процесс коррозии;
- процесс коррозии в средах, насыщенных меркаптанами, в равной степени зависит от химического состава стали и структурного состояния, как и сероводородная коррозия. Легирование стали Cr слабо влияет на коррозионную стойкость в средах с растворенными меркаптанами;
- учитывая основной механизм коррозии сталей 13ХФА и 09Г2С в средах с меркаптанами и ее неравномерность по сечению труб, наиболее подходящим вариантом защиты от коррозии является применение ингибиторов коррозии.