ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Разработка методики сравнительных испытаний сталей на стойкость к углекислотной коррозии

ООО «ИТ-Сервис», Самарский Университет

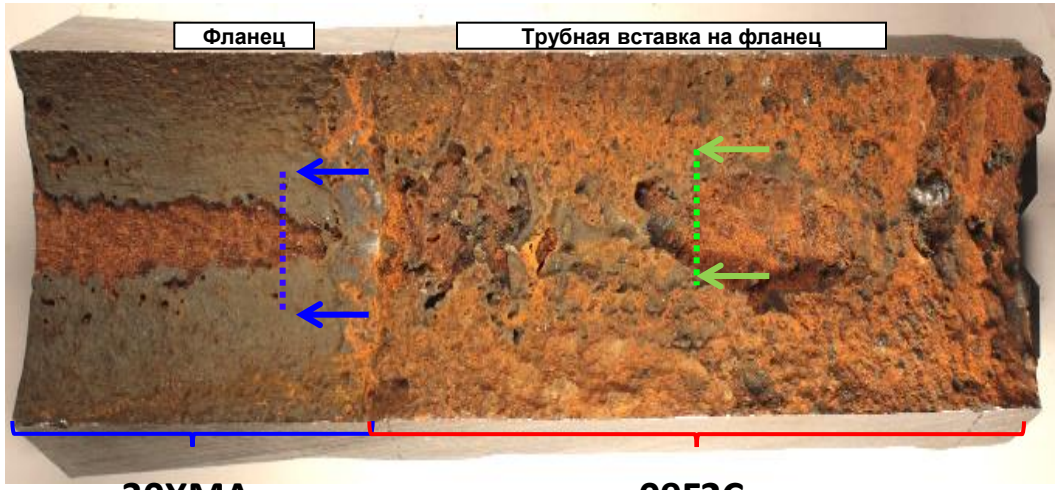
Пирожков Павел Александрович

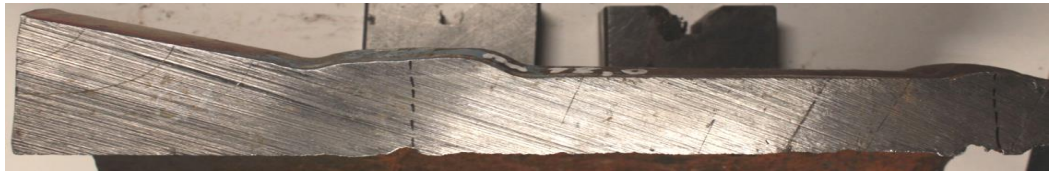
Условия эксплуатации ачимовской залежи Уренгойского НГКМ и результаты ОПИ

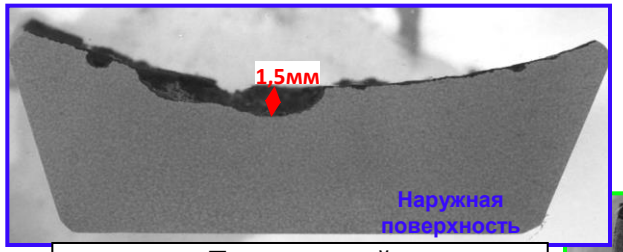
Типичный состав сред ачимовской залежи Уренгойского НГКМ

Среды ООО «Газпром добыча Уренгой»													
	pH	Минерализация	Содержание ионов, мг/дм^3							Ру	Ту	Парц. давл. CO_2, МПа	
		мг/дм^3	Cl^{-1}	HCO_3^{-1}	SO_4^{-2}	Ca^{+2}	Mg^{+2}	$Na^{+1}+K^{+1}$		МПа	°С	Забой	ФА
min	5,87	441,81	36,88	165,92	0,96	4,91	0,62	126,00		14,4	39,2	0,17	0,12
max	7,23	9367,86	4844,55	1403	120,58	180,36	101,17	3388,56		34,2	64,8	0,42	0,32
среднее	6,65	3919,212	1764,66	662,58	43,30	49,03	18,87	1372,20		24,3	52,0	0,34	0,26
Среды АО «Ачимгаз»													
min	5,60	30,0	0,87	6,1	0,05	0,18	0,03	0,41	0,02	24,7	41,0	0,21	
max	7,65	12200	6132	2654	107	840	98,2	4389	875	37,5	73,0	0,33	
среднее	6,51	6115	1059,85	544,07	5,62	58,63	7,99	709,66	78,34	31,1	57,0	0,27	

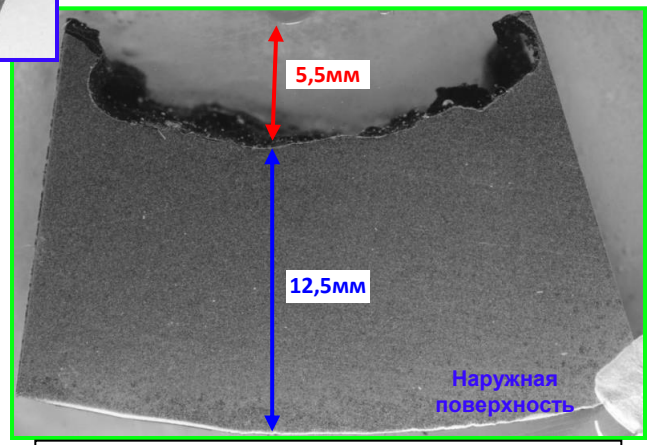
Для наилучшего воспроизведения CO_2-коррозии в лаборатории подходят условия эксплуатации ачимовской залежи Уренгойского НГКМ.
Газовая составляющая среды содержит около 1% CO_2, который, с учетом высокого давления, создает достаточно агрессивную среду, вызывающую углекислотную коррозию. Среды не содержат сероводород. Среды преимущественно содержат хлорид-ионы и катионы щелочных металлов





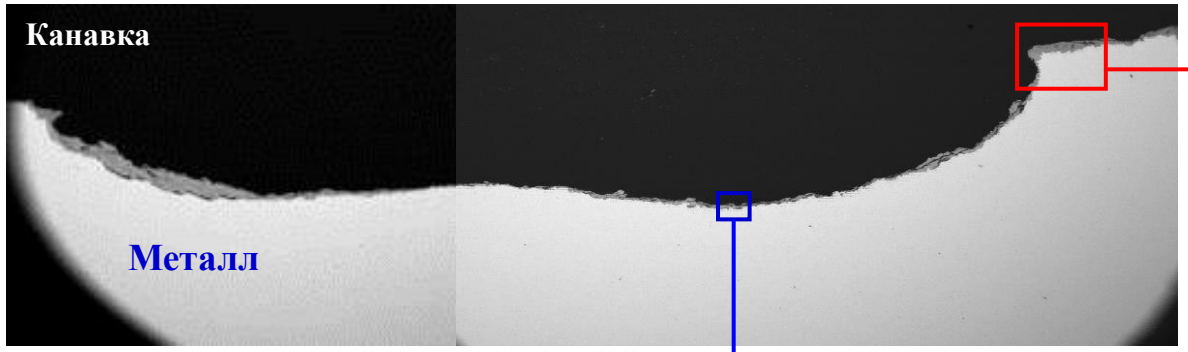


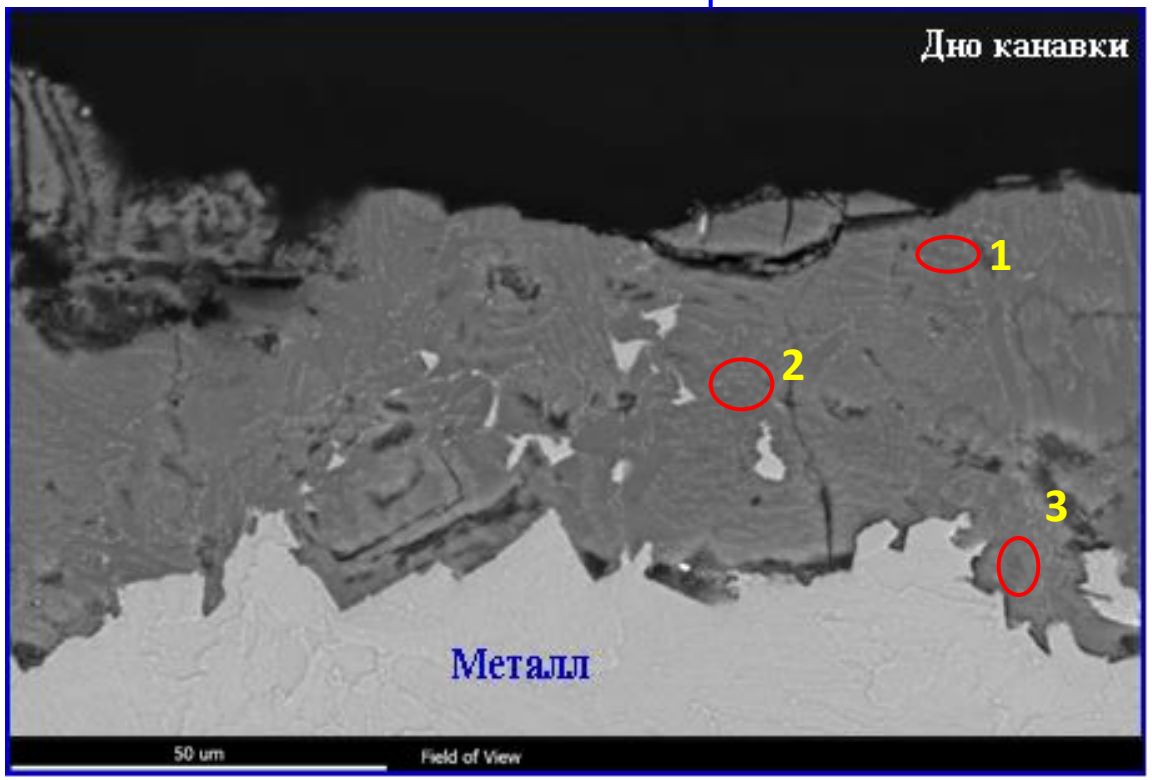
Поперечный металлографический шлиф из фланца, сталь марки 30ХМА

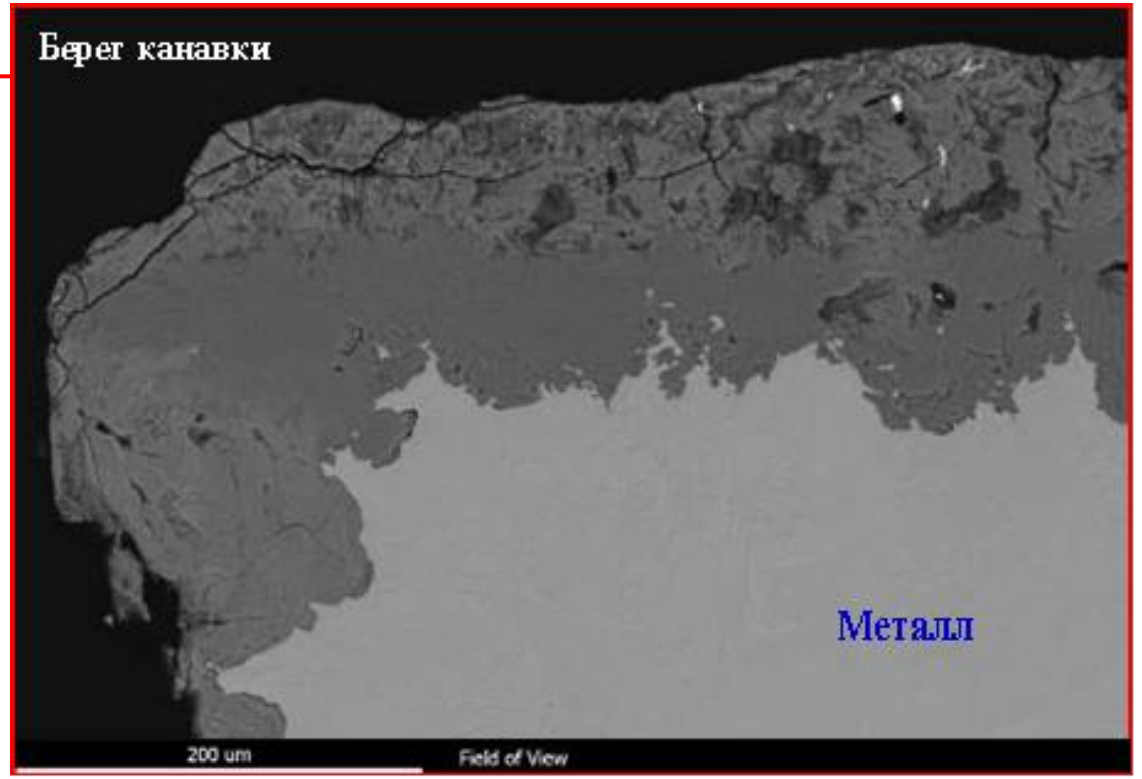


Поперечный металлографический шлиф из трубной вставки на фланце №1, сталь марки 09Г2С

Продукты коррозии на поверхности нефтепромыслового оборудования из стали 30ХМА после эксплуатации

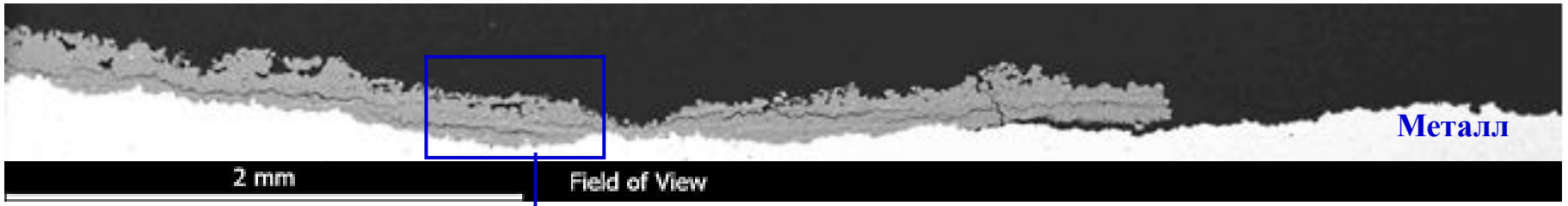


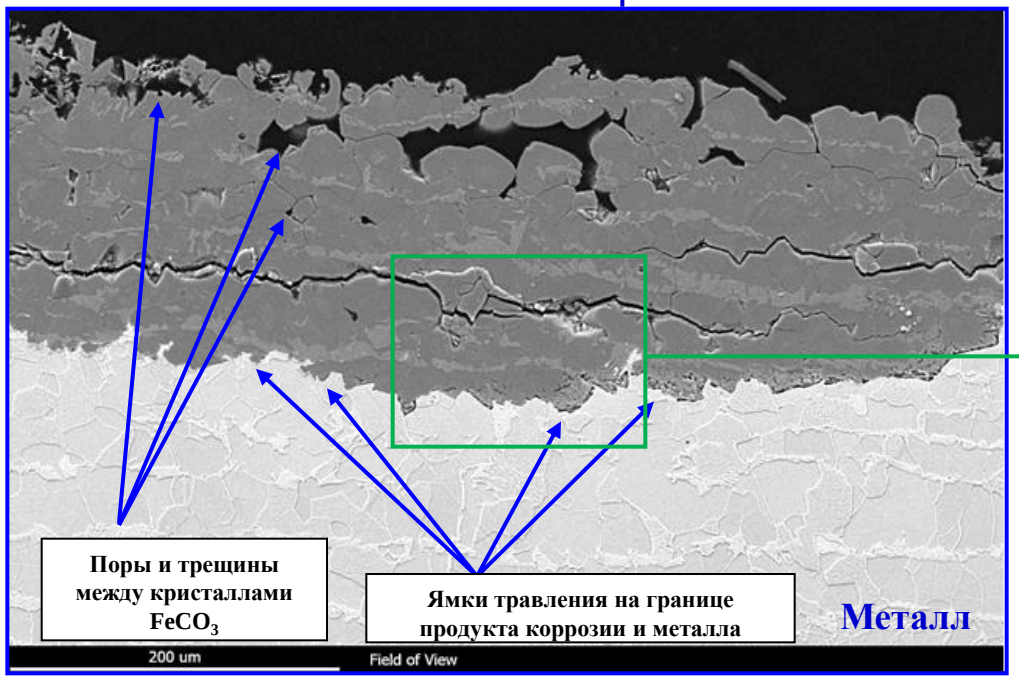


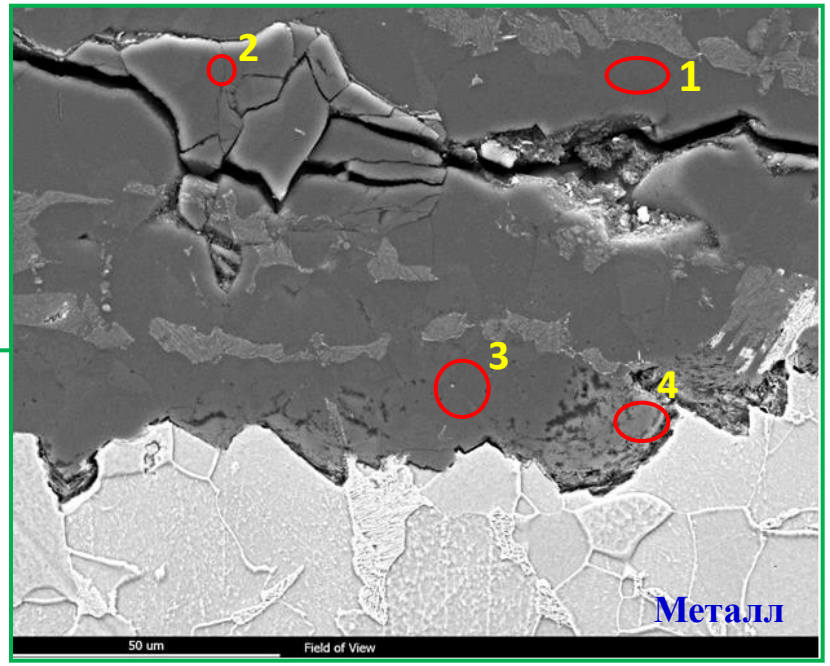


	Массовая концентрация элементов, %									
	C	O	Na	Mo	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe
1	14,46	10,09	0,79	2,25	-	-	0,32	10,08	1,60	Ост.
2	6,93	13,44	-	2,27	-	-	0,29	5,63	1,25	Ост.
3	8,75	18,32	-	-	0,39	0,94	0,22	2,27	0,57	Ост.

Продукты коррозии с поверхности нефтепромыслового оборудования из стали 09Г2С после эксплуатации



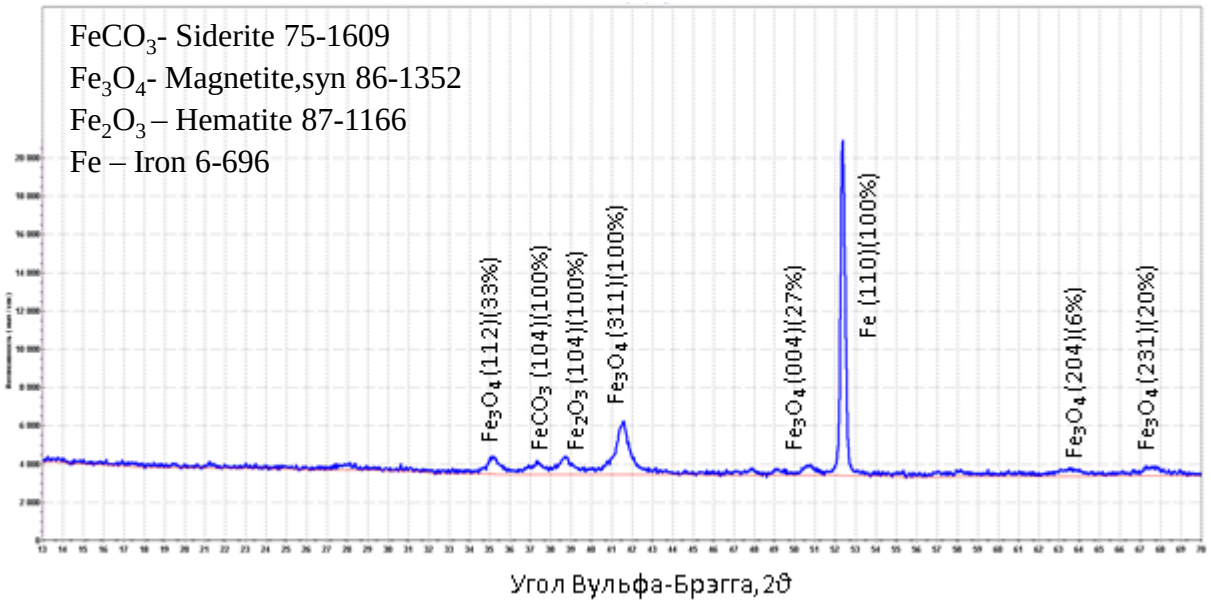




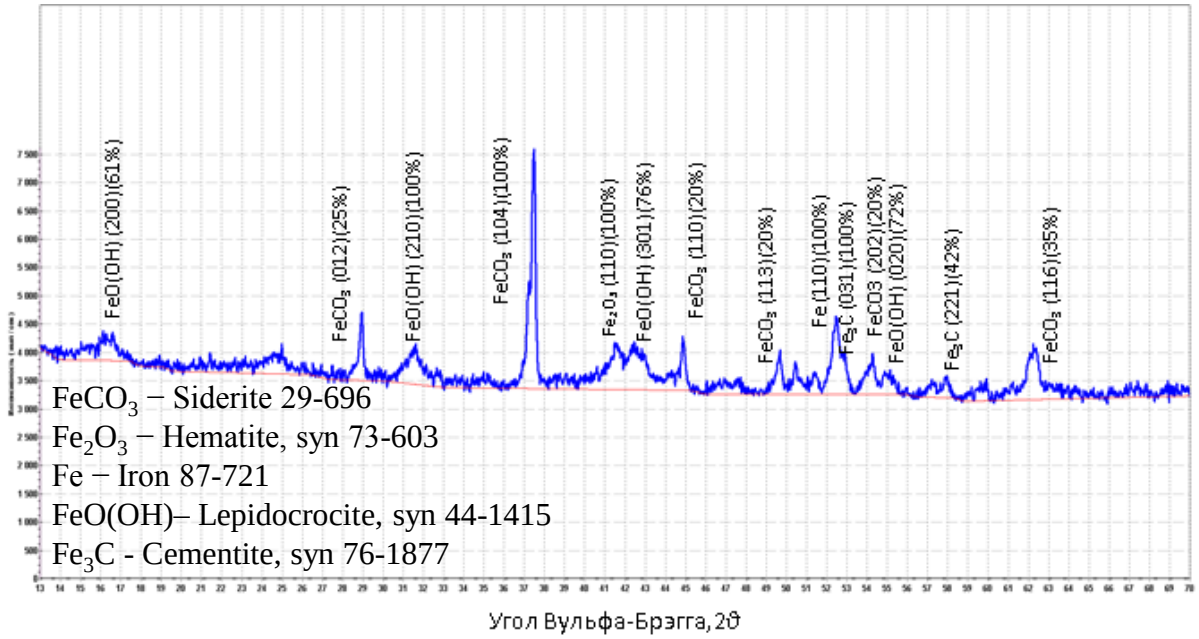
	Массовая концентрация элементов, %					
	C	O	Si	Ca	Mn	Fe
1	9,59	31,96	-	-	1,09	Ост.
2	9,60	30,80	-	0,63	1,32	Ост.
3	9,58	32,35	-	-	1,04	Ост.
4	7,95	29,14	1,54	-	0,56	Ост.

Рентгенофазовый анализ отложений на 09Г2С и 30ХМА после эксплуатации

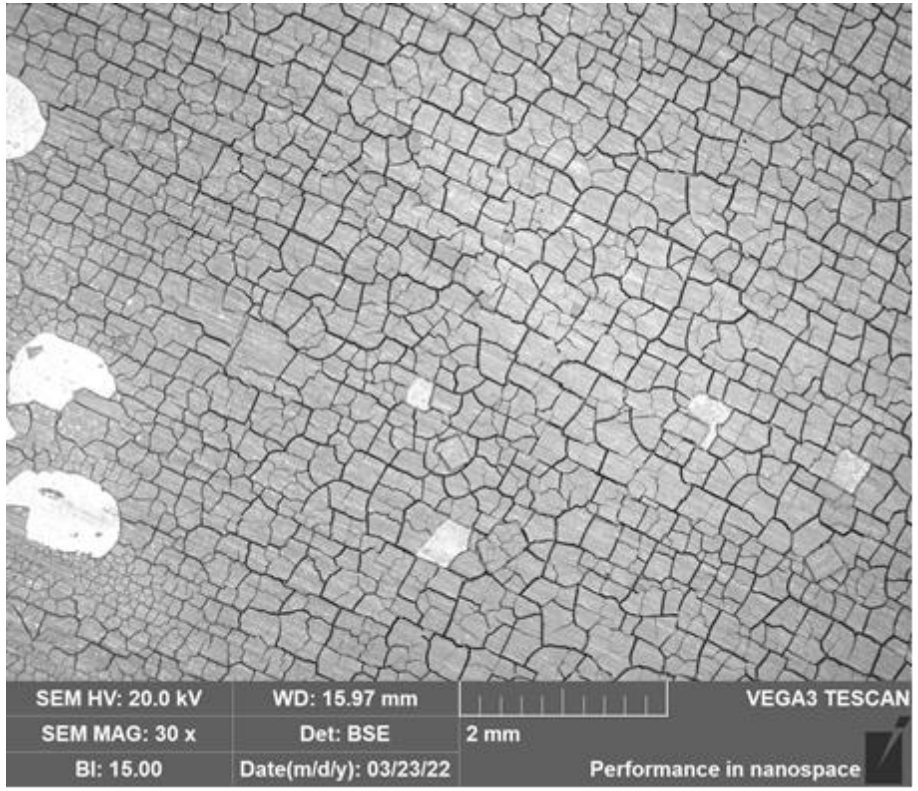
Фазовый состав отложений на стали 09Г2С

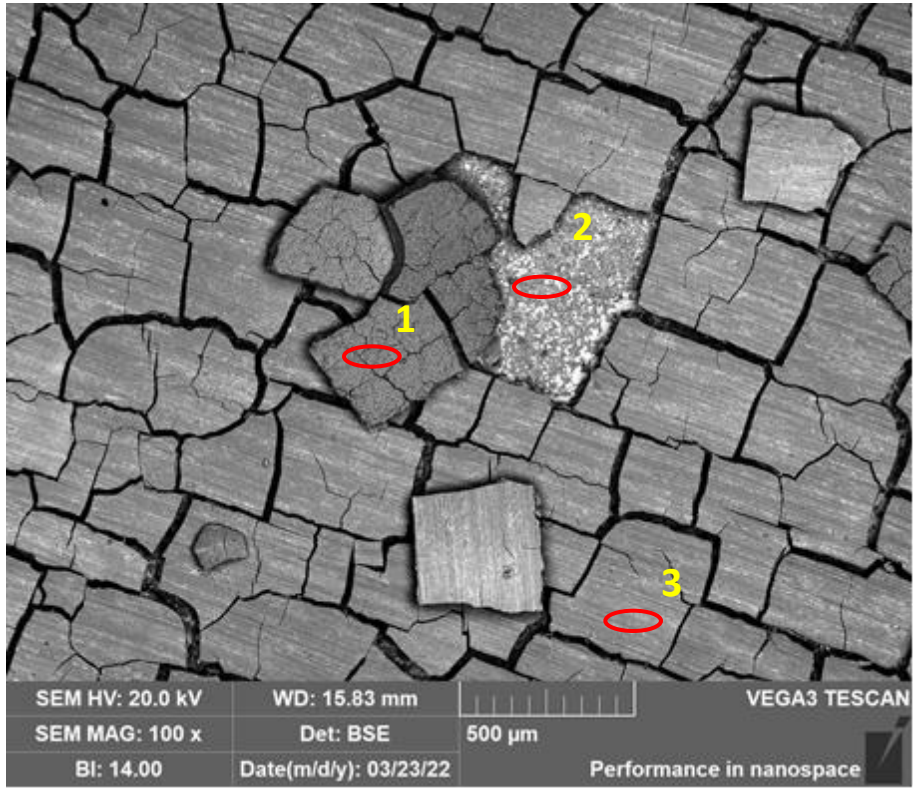


Фазовый состав отложений на стали 30ХМА



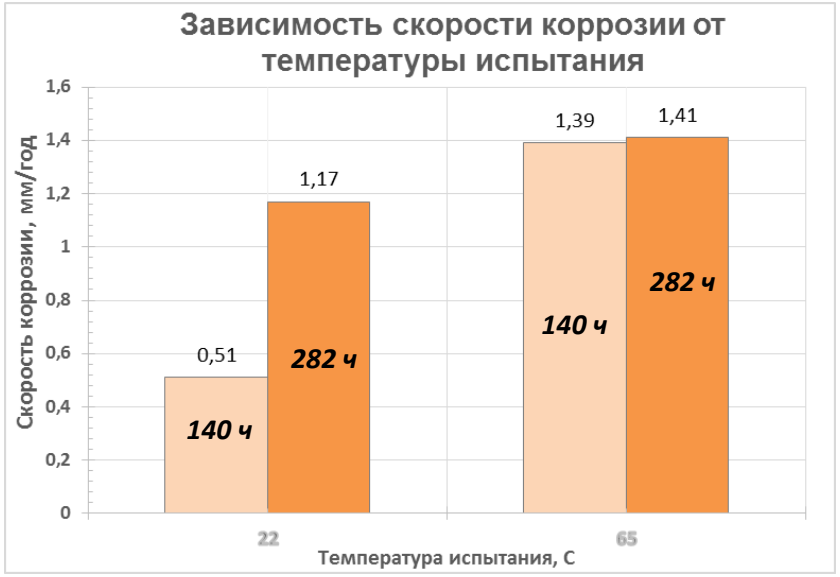
Продукты коррозии на поверхности образца свидетеля коррозии из стали с 5 масс% Cr после ОПИ

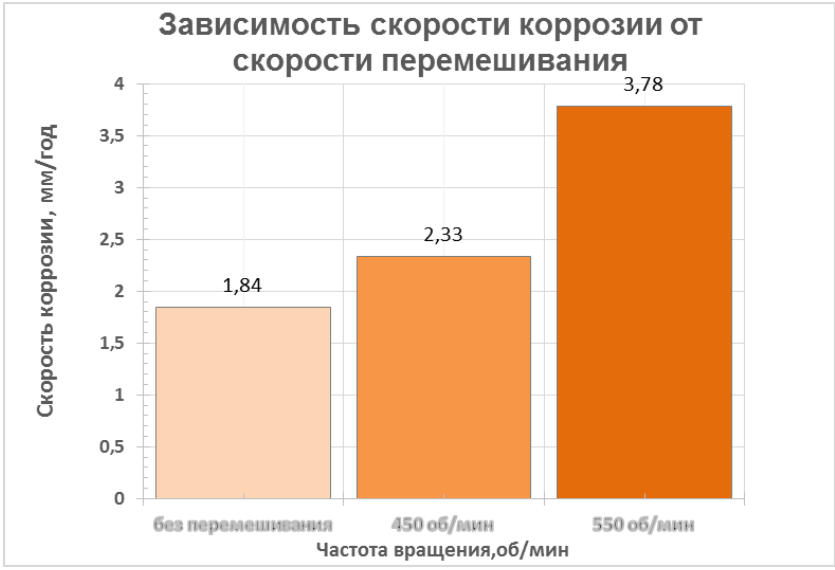




	Массовая концентрация элементов, %						
	C	O	Ca	Cr	Si	Mo	Fe
1	9,27	52,74	1,68	23,35	0,23	2,43	Ост.
2	7,00	23,41	0,54	12,75	0,33	1,43	Ост.
3	7,09	47,20	2,00	22,30	0,19	3,54	Ост.

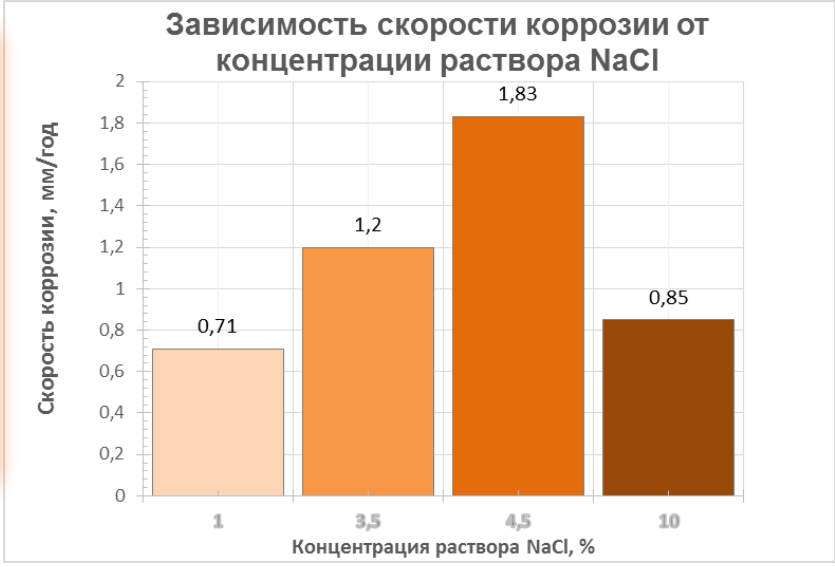
Факторы, влияющие на процесс CO_2-коррозии, на примере стали 09Г2С





- T = 65°C
- τ = 162 ч

Из диаграмм следует, что скорость коррозии стали 09Г2С при комнатной температуре и в неподвижной среде будет заметно ниже, чем при 65°C и перемешивании. Зависимость скорости коррозии от минерализации не является монотонной.



- T = 65°C
- τ = 350 ч

Известные методики оценки стойкости общей коррозии в CO_2-содержащих средах

Методики

АО «НИПЦ НефтеГазСервис»	ТТТ-01.02.04-02 вер. 4.0 ПАО «ГАЗПРОМ НЕФТЬ»
5% NaCl	5% NaCl, 0,02% $NaHCO_3$
0,6 – 0,9 г/л CO2 (или до насыщения)	0,20-0,35 г/л
23±2 °C	20±1 °C
96±1 ч	240±1 ч
Перемешивание отсутствует	Перемешивание отсутствует
Постоянный барботаж	Постоянный барботаж отсутствует
Гравиметрия	Гравиметрия

Недостатки

- При указанных температурах и продолжительностях эксперимента не происходит формирование слоя продуктов коррозии, хотя в реальных трубах он образуется
- Стационарные испытания не моделируют движение фазы относительно стенки трубы
- Отсутствие постоянного барботажа приводит к уменьшению парциального давления углекислого газа в испытательной ёмкости, хотя в реальных трубах такая тенденция отсутствует
- Использование одного метода оценки скорости коррозии вместо их совокупности

Условия проведения лабораторных испытаний по методике ООО «ИТ-Сервис»

Методика ООО «ИТ-Сервис»

- 4.5% KCl или 3.5% NaCl
- Концентрация CO_2 – до насыщения
- 65°C
- 120 – 300 ч
- Магнитная мешалка
- Постоянный барботаж ($p_{CO_2} = const$)
- Гравиметрия + электрохимия + концентрация железа + pH до и после

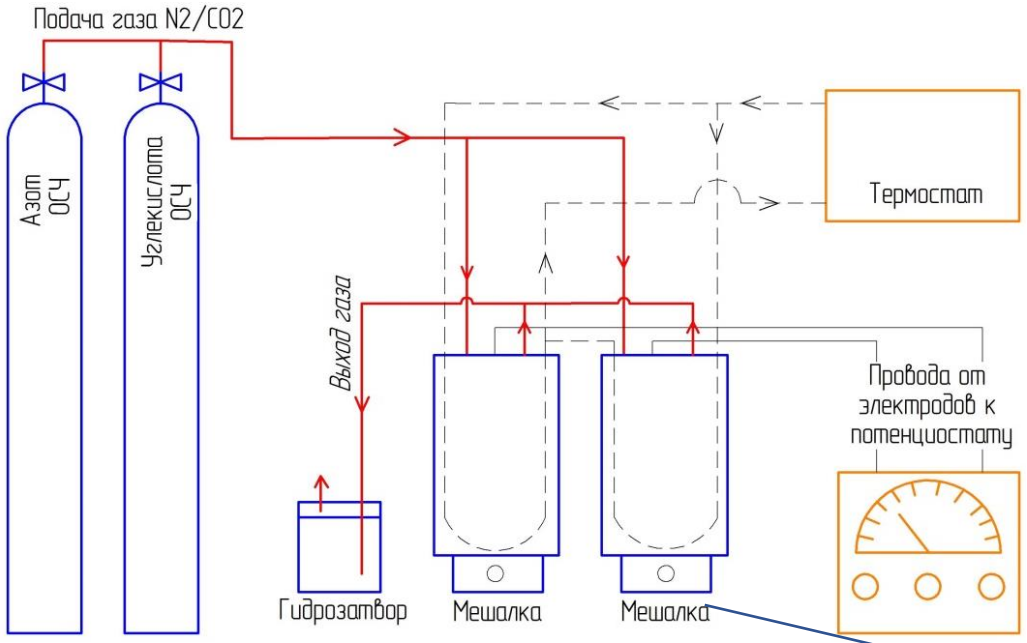
Методика позволяет ранжировать стали по стойкости к CO_2-коррозии. Характер коррозии в процессе испытания меняется, следовательно, необходимо иметь представление о форме кривой зависимости скорости коррозии от времени. Гравиметрический метод анализа и расчёт скорости коррозии через концентрацию железа необходимы для подтверждения результатов электрохимического метода.

Суть электрохимического метода

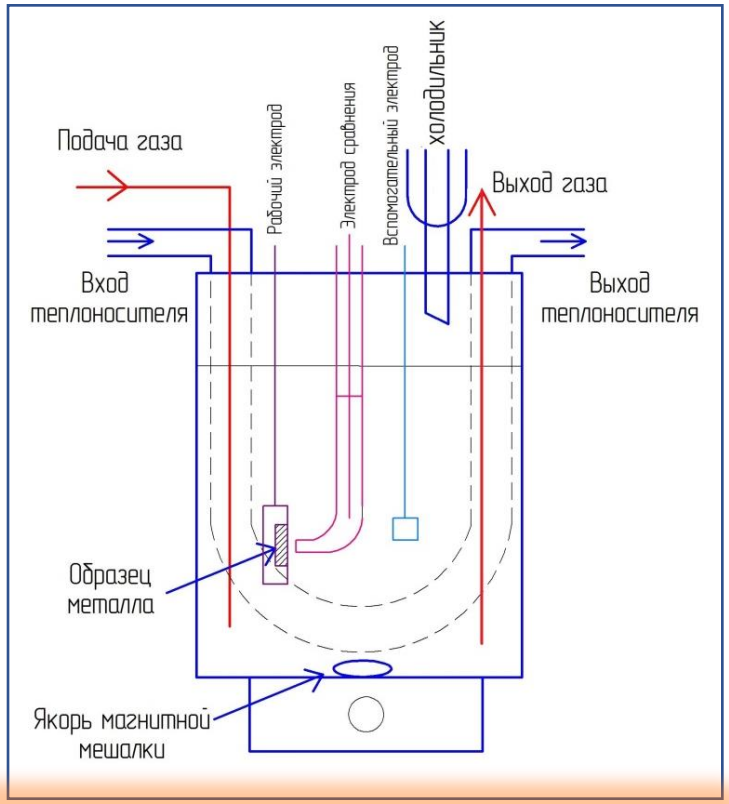
1. Построение поляризационной кривой $I = f(U)$
2. Расчёт линейного поляризационного сопротивления, R, Ом
3. Расчёт скорости коррозии, CR, мм/год

Установка ООО «ИТ-Сервис»

Лабораторная установка



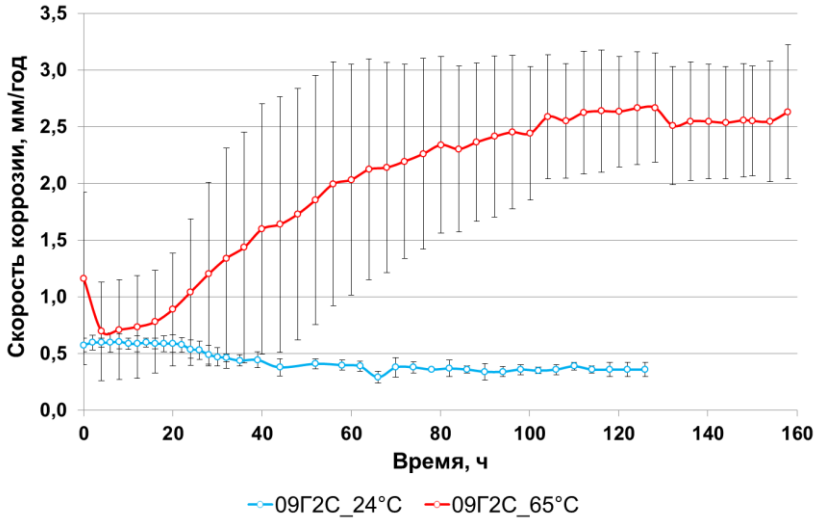
Электрохимическая ячейка



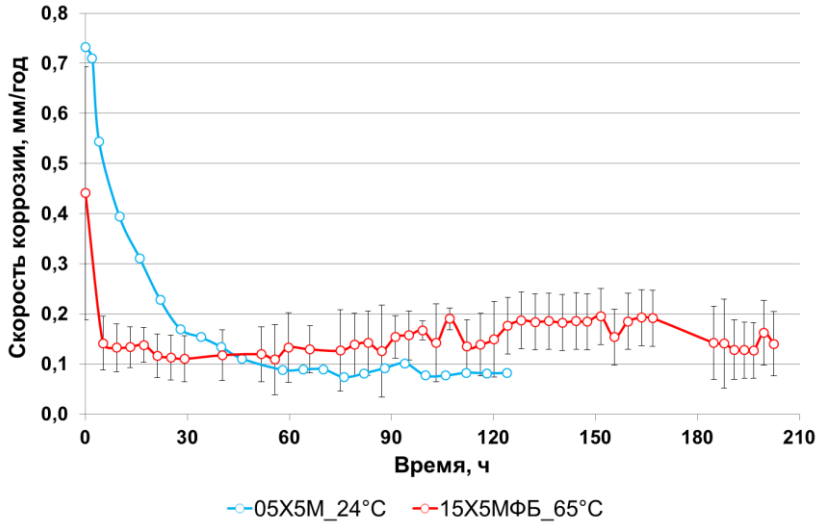
Перед погружением исследуемых образцов в испытательную среду раствор продувается азотом в течение 3 часов, а затем насыщается углекислым газом в течение 1,5 часов. Для испытаний использовались газы квалификации ОСЧ. Выход газа в атмосферу осуществляется через гидрозатвор.

Результаты испытаний по методике ООО «ИТ-Сервис»

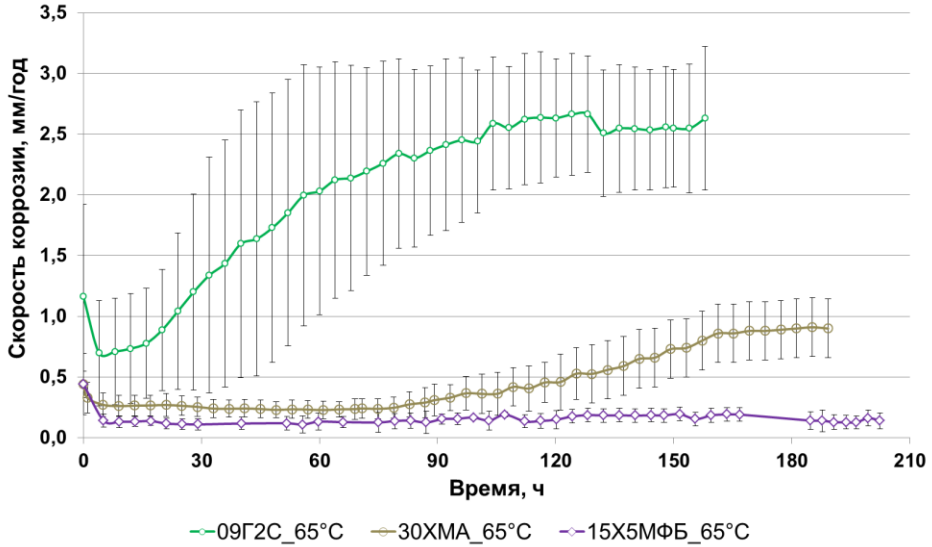
Зависимость скорости коррозии от температуры для стали 09Г2С



Зависимость скорости коррозии от температуры для стали с 5%Cr



Зависимость скорости коррозии от содержания Cr в стали



При комнатной температуре ранжировать стали затруднительно вследствие близких скоростей коррозии, поэтому для испытаний была выбрана температура 65°С.

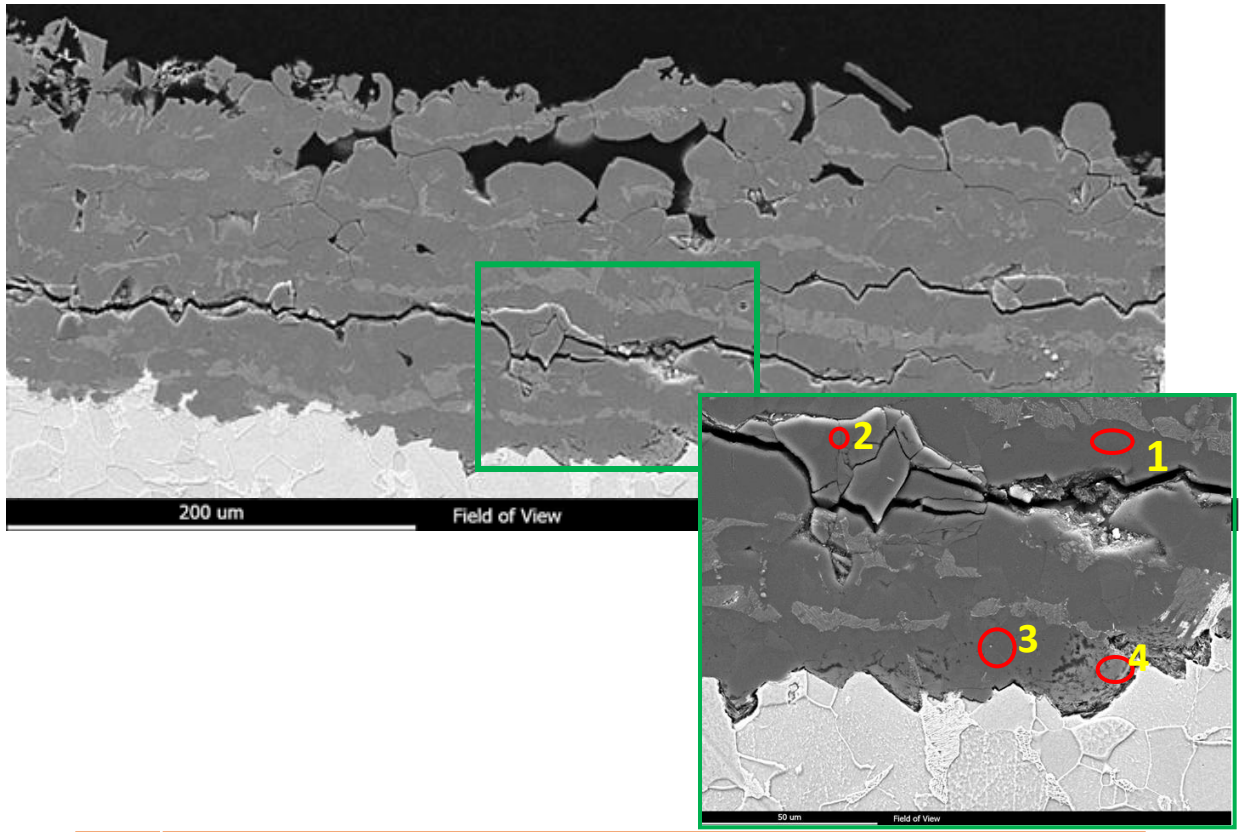
Результаты испытаний по методике ООО «ИТ-Сервис»

Для сталей 09Г2С и 05Х5М скорость коррозии возрастает с повышением температуры, что видно по результатам и электрохимического, и гравиметрического методов. Результаты обоих методов во всех случаях близки, однако электрохимический метод несколько занижает скорость коррозии. Скорости коррозии при лабораторных испытаниях и ОПИ имеют близкие значения. Величина pH во всех случаях возрастает в ходе испытания. При одной и той же температуре pH после испытания выше там, где наблюдается более интенсивная коррозия.

Марка стали	***Температура, °C***	***Скорость коррозии, мм/год***					***pH до***	***pH после***
		Эл/хим метод	*Гравиметр. метод*	*Через $[Fe^{2+}]$*	*Гравимет р. метод после ОПИ Общая коррозия*	*Гравимет р. метод после ОПИ Локальная коррозия*		
09Г2С	24	0.40	0.58	0.55	-	-	3.80	6.43
	65	2.05	2.20	1.53	1.63	2.47		6.07
30ХМА	65	0.52	1.10	1.15	0.75	1.03		5.73
Сталь с 5 масс% Cr	24	0.10	0.16	0.23	-	-		5.04
	65	0.20	0.20	0.16	0.46	0.50		5.42

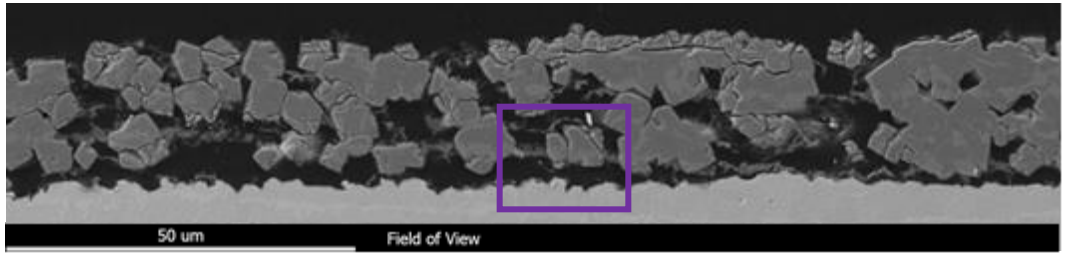
Сравнение продуктов коррозии на стали 09Г2С после испытаний по методике ООО «ИТ-Сервис» и после эксплуатации

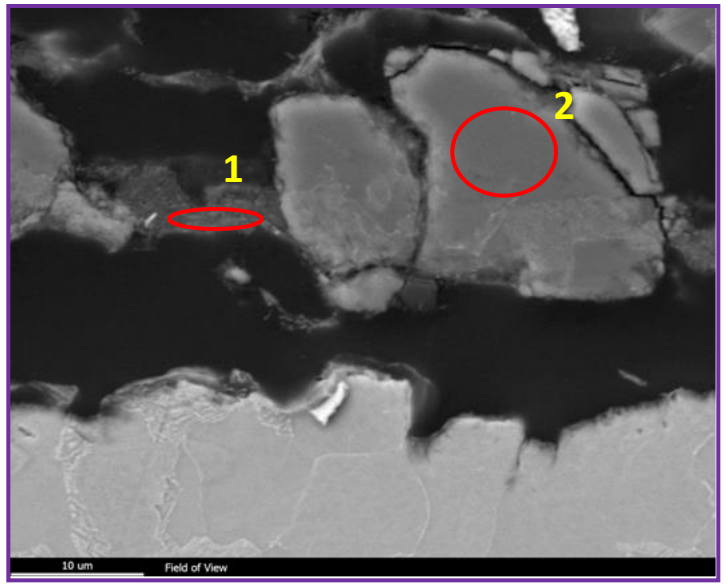
После эксплуатации



	Массовая концентрация элементов, %					
	C	O	Si	Ca	Mn	Fe
1	9,59	31,96	-	-	1,09	Ост.
2	9,60	30,80	-	0,63	1,32	Ост.
3	9,58	32,35	-	-	1,04	Ост.
4	7,95	29,14	1,54	-	0,56	Ост.

После лабораторных испытаний

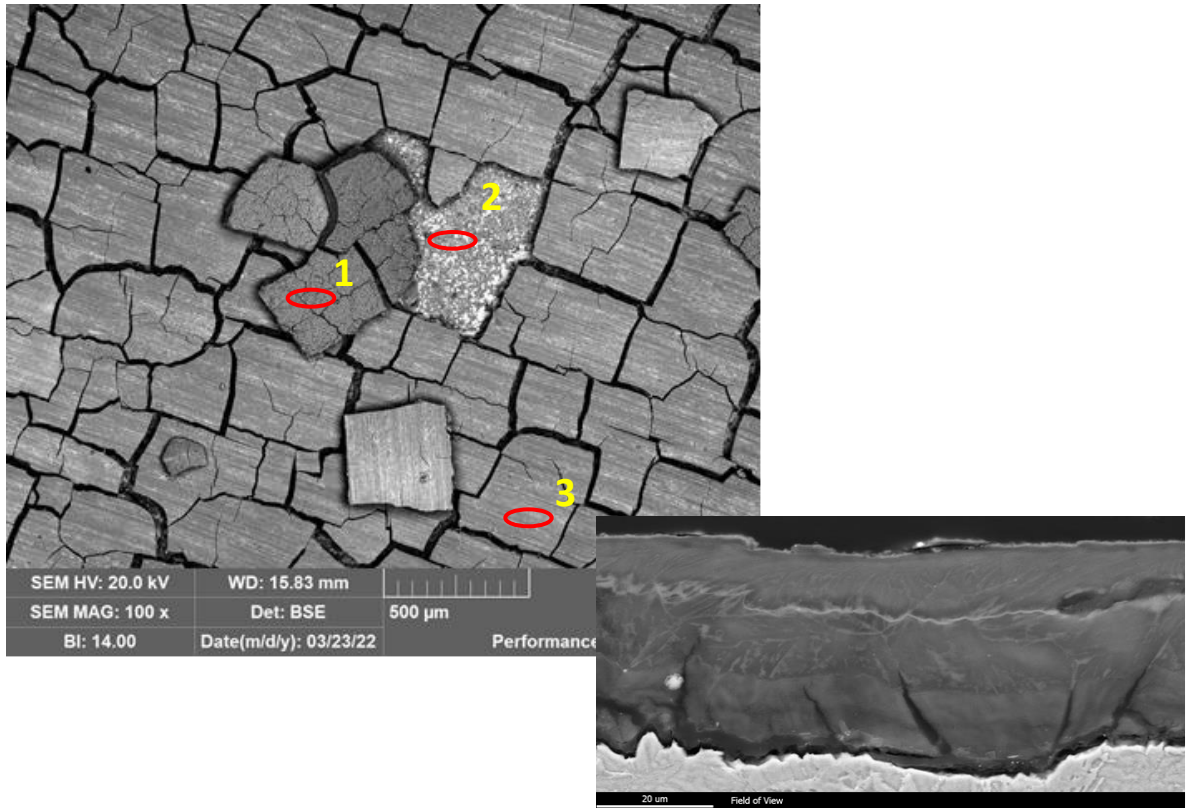




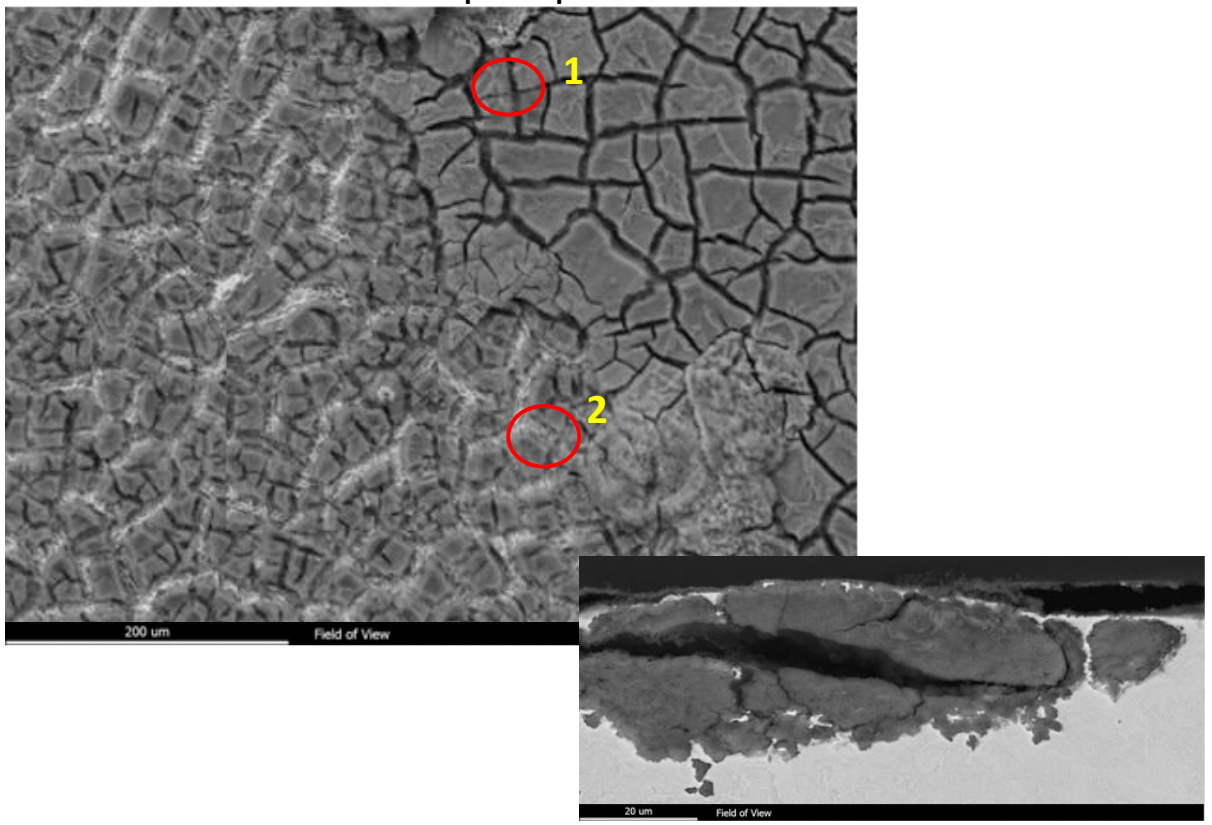
	Массовая концентрация элементов, %					
	C	O	S	Cl	Mn	Fe
1	64,81	19,37	0,66	1,11	-	Ост.
2	7,26	28,65	-	-	1,66	Ост.

Сравнение продуктов коррозии на стали с 5 масс% Cr после испытаний по методике ООО «ИТ-Сервис» и после ОПИ

После ОПИ



После лабораторных испытаний



	Массовая концентрация элементов, %						
	C	O	Ca	Cr	Si	Mo	Fe
1	9,27	52,74	1,68	23,35	0,23	2,43	Ост.
2	7,00	23,41	0,54	12,75	0,33	1,43	Ост.
3	7,09	47,20	2,00	22,30	0,19	3,54	Ост.

	Массовая концентрация элементов, %						
	C	O	Si	Mo	K	Cr	Fe
1	5,63	21,73	0,34	2,20	1,59	34,94	Ост.
2	5,28	13,62	0,32	1,65	5,96	41,95	Ост.

ВЫВОДЫ

Лабораторные коррозионные испытания в растворе 4,5% KCl или 3,5% NaCl при 65°C в условиях постоянного перемешивания и барботирования углекислым газом позволяют проводить ранжирование различных марок сталей по стойкости к углекислотной коррозии.

После испытаний в данной среде значения скорости коррозии, полученные гравиметрическим и электрохимическим методами, имеют удовлетворительную сходимость между собой и с результатами после ОПИ.

Формирующийся слой продуктов коррозии на исследуемых марках сталей (09Г2С, 30ХМА, сталь с 5 масс% Cr) имеет характерный вид для продуктов CO_2-коррозии и аналогичен образцам после ОПИ.

Разработана установка для проведения лабораторных испытаний, позволяющая проводить мониторинг процесса углекислотной коррозии в реальном времени.

Благодарю за внимание

Пирожков Павел
Александрович

+7 902 237 78 60
pirozhkov@its-samara.com