

Р. Г. Шарафиев (д.т.н., проф.), М. А. Хусаинов (к.х.н., проф.), В. В. Ерофеев (д.т.н., проф.),  
И. Р. Киреев (к.х.н. доц.), Э. М. Мамлеева (магистрант), И. В. Юпаев (магистрант)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ НЕФТЯНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра промышленной безопасности и охраны труда  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, тел. (347) 2421630, e-mail: sharafiev47@mail.ru

R. G. Sharafiev, M. A. Khusainov, V. V. Erofeev, I. R. Kireev, E. M. Mamleeva, I. V. Yupaev

## INVESTIGATION OF CARBON-CORROSION MECHANISM OF OIL STEEL STEELS

Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347) 2421630, e-mail: sharafiev47@mail.ru

В процессе проведенных исследований установлено, что скорость  $\text{CO}_2$ -коррозии углеродистой стали возрастает в 1.5–2 раза с увеличением содержания в смеси  $\text{H}_2\text{S}$  ( $P_{\text{H}_2\text{S}} < 0.5$  МПа) в интервале температур 20–80 °С. Дальнейшее повышение содержания  $\text{H}_2\text{S}$  ( $P_{\text{H}_2\text{S}} > 0.5$ –1.5 МПа) ослабляет коррозию, особенно в температурном интервале 100–250 °С, что вызвано воздействием на нее образующихся  $\text{FeS}$  и  $\text{FeCO}_3$ . Показано, что с увеличением концентрации  $\text{O}_2$  в смеси скорость  $\text{CO}_2$ -коррозии в 3–4 раза возрастает в температурном интервале 40–80 °С. С повышением температуры до 100–250 °С кислород практически не оказывает заметного влияния на скорость коррозии. Предложена классификация процессов углекислотной коррозии углеродистой стали по трем типам в соответствии с видом образующихся продуктов коррозии, что позволяет оценивать эффект комплексного влияния  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$  и температуры на характер  $\text{CO}_2$ -коррозии. Рассчитан термодинамический потенциал образования продуктов кислотной коррозии ( $\text{FeS}$  и  $\text{FeCO}_3$ ) в результате взаимодействия смеси, содержащей  $\text{CO}_2$ , и  $\text{H}_2\text{S}$ , с поверхностью образцов из углеродистой стали; определены равновесные условия образования метастабильного  $\text{FeS}$  и его растворения в основном продукте коррозии –  $\text{FeCO}_3$ . Кроме того, показано, что совместное влияние  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{O}_2$  на процесс углекислотной коррозии состоит в усилении катодной реакции по восстановлению водородных ионов.

**Ключевые слова:** водородное охрупчивание; защитная пленка; кислород; механизмы коррозионного разрушения; продукты коррозии; сероводород; сероводородная коррозия, сероводородное растрескивание; трубопровод; углекислотная коррозия; углеродистая сталь.

In the process of the research it was found that the rate of  $\text{CO}_2$ -corrosion of carbon steel increases 1.5–2 times with an increase in the content of  $\text{H}_2\text{S}$  in the mixture ( $P_{\text{H}_2\text{S}} < 0.5$  MPa) in the temperature range 20–80 °C. A further increase in the  $\text{H}_2\text{S}$  content ( $P_{\text{H}_2\text{S}} > 0.5$ –1.5 MPa) reduces corrosion, especially in the temperature range of 100–250 °C, which is caused by the effect of  $\text{FeS}$  and  $\text{FeCO}_3$  formed on it. It is shown that with an increase in the concentration of  $\text{O}_2$  in the mixture the rate of  $\text{CO}_2$ -corrosion increases by 3–4 times in the temperature range 40–80 °C. As the temperature rises to 100–250 °C, oxygen has practically no noticeable effect on the corrosion rate. A classification scheme is proposed for carbon dioxide carbon steel corrosion processes according to three types according to the type of corrosion products formed, which makes it possible to evaluate the effect of the combined effect of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$  and temperature on the  $\text{CO}_2$ -corrosion character. The thermodynamic potential of formation of acid corrosion products ( $\text{FeS}$  and  $\text{FeCO}_3$ ) as a result of the interaction of a mixture containing  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  with the surface of carbon steel samples was calculated; The equilibrium conditions for the formation of metastable  $\text{FeS}$  and its dissolution in the main corrosion product,  $\text{FeCO}_3$ , are determined. In addition, it has been shown that the combined effect of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{O}_2$  on the process of carbon dioxide corrosion consists in enhancing the cathodic reaction to reduce hydrogen ions.

**Key words:** carbon dioxide corrosion; carbon steel; corrosion products; hydrogen embrittlement; hydrogen sulfide; hydrogen sulfide cracking; mechanisms of corrosion cracking; oxygen; pipeline; protective film.

Дата поступления 18.09.18

Одной из основных причин потери работоспособности стальных трубопроводных систем на месторождениях нефти и газа является повышенное содержание сероводорода, приводящее к общей коррозии и сероводородному коррозионному растрескиванию металла труб.

В результате водородного охрупчивания и сероводородного коррозионного растрескивания происходит разрушение трубопровода, которое, как правило, имеет внезапный характер и сопровождается тяжелыми последствиями – сбоем технологического процесса, потерей продукции, возникновением аварийных ситуаций, загрязнением окружающей среды и т.п.

Интенсивность коррозионных процессов в значительной степени зависит от наличия в среде агрессивных агентов: сероводорода, кислорода, диоксида углерода, углеводородных газов.

В соответствии с вышесказанным задачей данной работы является исследование влияния сероводорода и кислорода на механизм углекислотной коррозии конструкционной стали, вызванной наличием в агрессивной среде углекислого газа.

## Материалы и методы исследования

В качестве материала металлоконструкций трубопроводных систем на месторождениях используется углеродистая сталь, имеющая следующий химический состав (%): С – 0.24%; Si – 0.25%; Mn – 0.70%; P – 0.019%; S – 0.018%; Ni – 0.02%; Cr – 0.02%; Mo <0.01; Fe – 98%. Механические свойства стали:  $\sigma_m = 270$  МПа,  $\sigma_6 = 490$  МПа,  $\delta = 30\%$ .

Экспериментальные исследования проводили на автоклавной установке, схематично приведенной на рис. 1.

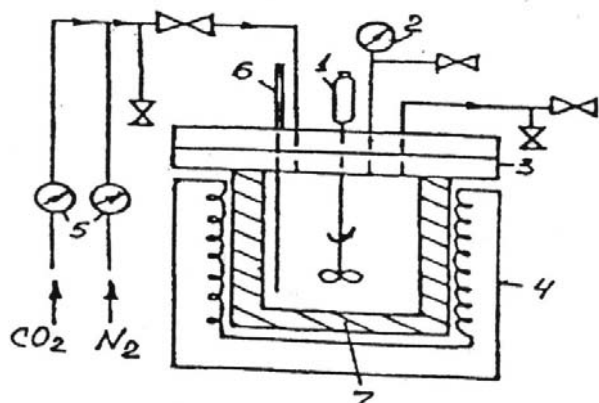


Рис. 1. Автоклавная установка: 1 – электро мешалка; 2 – манометр; 3 – сосуд высокого давления; 4 – электронагреватель; 5 – расходомер; 6 – термометр; 7 – корпус автоклава.

Для исследования влияния  $O_2$  на углекислотную коррозию ( $CO_2$ -коррозию) образцов труб серийного производства помимо автоклавной установки использовали также установку с контуром растворения (рис. 2).

Размеры испытываемых образцов составляли:  $40 \times 10 \times 5$  мм – для автоклавной установки и  $70 \times 59 \times 2$  мм – для установки с контуром растворения. Эксперименты проводили в замкнутых системах без контактирования с воздухом.

Коррозионные исследования проводили в широком диапазоне температуры смеси (от 30 до 250 °С) при постоянном давлении  $CO_2$   $p = 1.5$  МПа. Парциальное давление сероводорода  $p_{H_2S}$  и кислорода  $p_{O_2}$  изменяли дискретно в интервале 0–1.5 МПа.

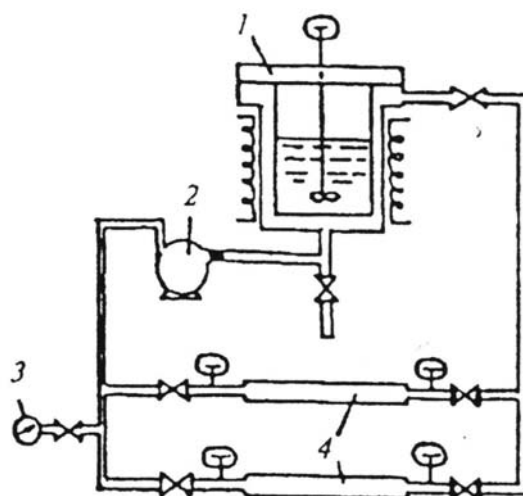


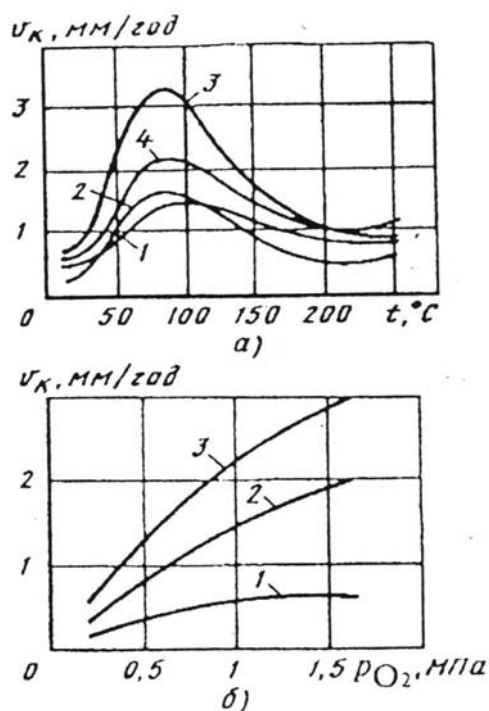
Рис. 2. Установка с контуром растворения: 1 – автоклав; 2 – циркулярный насос; 3 – расходомер; 4 – образцы труб.

Подготовку образцов, регулирование температуры раствора, давления  $CO_2$ ,  $H_2S$  и  $O_2$  и измерения требуемых параметров выполняли в соответствии со стандартными методиками. Продукты коррозии исследовали с применением рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального микроанализа. Стандартный режим испытаний приведен в табл. 1.

Таблица 1  
Режим испытания образцов

№ п/п	Установка	Автоклав	Контур растворения
1	Раствор	5% NaCl	5% NaCl
2	Давление $CO_2$ , МПа	1.0	1.5
3	Температура, °С	30–250	55
4	Продолжительность испытания, ч	96	336
5	Скорость потока, м/с	2.5	42
6	Удельный объем, мл/см <sup>3</sup>	25	42

На рис. 3 приведены результаты по влиянию содержания  $H_2S$  и  $O_2$  на скорость коррозии в широком интервале изменения температуры.



**Рис. 3.** Влияние содержания сероводорода  $H_2S$  (а), кислорода  $O_2$  (б) и температуры  $t$  на скорость коррозии  $v_k$  углеродистой стали в агрессивной среде: продолжительность испытаний 96 ч, скорость потока 2.5 м/с, удельный объем 25 мл/см<sup>3</sup>; а – 5% NaCl, 1.5 МПа  $CO_2 + H_2S$  при 25 °С (1 –  $p_{H_2S} = 1.5$  МПа; 2 –  $p_{H_2S} = 1.0$  МПа; 3 –  $p_{H_2S} = 0.5$  МПа; 4 –  $p_{H_2S} = 0$ ); б – 5% NaCl, 1.5 МПа  $CO_2$  (1 –  $t = 150$  °С; 2 –  $t = 40$  °С; 3 –  $t = 80$  °С).

Из рис. 3а следует, что с увеличением парциального давления  $H_2S$  смеси в интервале температур 20–80 °С скорость коррозии  $v_k$  возрастает. Однако только при  $p_{H_2S} = 0.5$  МПа скорость коррозии в 1.5–2 раза превышает значения, характерные для среды, содержащей лишь  $CO_2$ . Дальнейший рост  $p_{H_2S}$  от 0.5 до 1.5 МПа приводит к ослаблению коррозии, вызывая противоположный эффект, особенно в температурном интервале 100–250 °С. Защитная пленка из  $FeCO_3$  (продукт коррозии) образуется с такими же характеристиками, как и в среде чистого  $CO_2$ . Рентгеноструктурный анализ подтверждает, что  $FeCO_3$  является главным продуктом коррозии, независимо от того, содержит  $CO_2$  сероводород или нет. Признаков образования  $FeS$  в продуктах коррозии не обнаружено при всех значениях содержания сероводорода. Если и наблюдались выделения  $FeS$ , то лишь в виде диспергированных частичек в продуктах  $FeCO_3$ .

Из рис. 3б видно, что концентрация  $O_2$  в смеси существенно влияет на скорость коррозии только при температуре 40–80 °С. При высоких температурах (100–200 °С) кислород не оказывает заметного влияния на свойства защитной пленки, образовавшейся в процессе коррозии.

На рис. 4 представлены типы  $CO_2$ -коррозии, классифицированной в соответствии с видом коррозии вследствие образования  $FeCO_3$ -пленки: без осаждения продуктов коррозии (тип 1), с осаждением пористого  $FeCO_3$  (тип 2) и с осаждением защитной пленки  $FeCO_3$ , содержащей диспергированные частички  $FeS$  (тип 3).

Повышение концентрации  $O_2$  в смеси ускоряет  $CO_2$ -коррозию (по типу 1 и 2), но не влияет на ее скорость (по типу 3). Тенденция влияния кислорода на  $CO_2$ -коррозию углеродистой стали при 40–80 °С подтвердилась исследованиями на установке с контуром растворения (рис. 3б).

На Самотлорском месторождении был проведен локальный рентгеноспектральный микроанализ продуктов коррозии стенки скважинных насосно-компрессорных труб (для защиты внутренних поверхностей использовалась фенольно-эпоксидная смола, кроме того, в скважину вводился ингибитор водорастворимого амина). Результаты показали, что продукты коррозии состоят из  $Fe_3SO_4$ ,  $FeS$ ,  $FeCO_3$  с незначительным содержанием  $TiO_2$ , и  $SiO_2$ , которые могли образоваться из минералов в газонефтеносном пласте.

Рассмотрим механизм влияния  $H_2S$  и  $O_2$  на  $CO_2$ -коррозию.

$H_2S$  на процесс коррозии влияет двояко: ускоряет коррозию при низких температурах и малых концентрациях и, наоборот, замедляет ее в высокотемпературной области (>150 °С).

Первое характерно для условий, затрудняющих осаждение продуктов коррозии на подслое (тип 1  $CO_2$ -коррозии). Вместе с тем, чем выше содержание  $H_2S$ , тем сильнее его замедляющее действие на коррозию. Это характерно для температурной области, где наблюдается максимальная скорость коррозии в среде чистого  $CO_2$  (тип 2  $CO_2$ -коррозии).

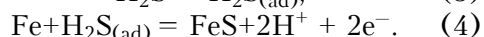
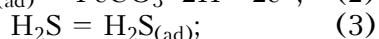
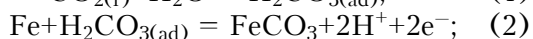
Признак образования  $FeS$ -пленки четко не установлен, однако, можно утверждать, что осаждение  $FeS$  на подслое воздействует на  $CO_2$ -коррозию, так как условия экспериментов (режим и состав среды) были подобраны с учетом критических значений для образования и выделения  $FeS$ .

Парциальное давление $H_2S$ , МПа	Вид коррозии		
	Тип 1	Тип 2	Тип 3
$\leq 0.5$			
1,0			
1,5			

Рис. 4. Типы  $CO_2$ -коррозионного повреждения углеродистой стали в зависимости от температуры  $t$  и содержания  $H_2S$  в опытной среде

Как показывает анализ полученных результатов, главными продуктами, образующимися в процессе  $CO_2$ -коррозии в присутствии  $H_2S$  и  $O_2$ , являются  $FeCO_3$  и  $FeS$ . Велика вероятность образования также  $Fe_3O_4$ , но только при температурах более  $250^\circ C$ .

В процессе исследований рассчитан термодинамический потенциал  $E$ , характеризующий способность образования продуктов коррозии и их устойчивость. При этом были использованы уравнения предполагаемых реакций взаимодействия компонентов среды с поверхностью металла:



Потенциал образования продукта коррозии ( $E$ )  $FeCO_3$  или  $FeS$  выражается уравнением:

$$E = G^0_T / 2F + RT / 2F \cdot \ln(N[H^+] / N_{CO_2} \text{ или } N_{H_2S}), \quad (5)$$

где  $G$  – свободная энергия при температуре  $T$  (К);  
 $F$  – постоянная Фарадея;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $N$  – концентрация компонентов или соединений в смеси.

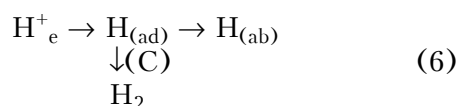
Когда вероятность образования продуктов коррозии в экспериментальном растворе сравнивается,  $\Delta E = E_{FeS} - E_{FeCO_3}$  независимо от pH среды. Результаты вычислений  $E_{FeS}$  и  $E_{FeCO_3}$  при pH = 6 выполнены по специальной компьютерной программе.

Как следует из анализа экспериментальных данных, давление  $P_{H_2S} = 1.0$  МПа соответствует критической концентрации  $H_2S$  для равновесного образования  $FeS$  в среде с  $P_{CO_2} = 1.5$  МПа. Последнее означает, что  $FeS$  является нестабильным продуктом коррозии в условиях равновесия и растворяется повторно, даже если он временно осаждался на подслое в процессе коррозии вследствие локальной высокой концентрации ионов  $Fe^{2+}$ . Кроме того, чем выше концентрация  $H_2S$  и ниже температура, тем более благоприятные условия создаются для образования  $FeS$ . Основываясь на предположении о временном образовании  $FeS$ , процесс коррозии может подавляться вследствие уменьшения площади реакционной зоны, вызванного покрытием ее пленкой  $FeS$ , после чего следует повторное растворение  $FeS$ . Временно образованная  $FeS$ -пленка сменяется слоем осажденного  $FeCO_3$  (в сравнительно высокой температурной области). Полагаем, что скорость коррозии при  $150^\circ C$  и более так высока, что временно выделенный  $FeS$  окружается защитной пленкой  $FeCO_3$  и остается в продукте коррозии, т.е. соединение  $FeS$  может образовываться временно в неравновесных условиях.

Таким образом, увеличение концентрации  $H_2S$  повышает возможность образования  $FeS$ -пленки и снижает скорость коррозионной реакции вследствие уменьшения зоны реакции (среда с  $P_{H_2S} = 1.0-1.5$  МПа, рис. 3а).

Так как скорость образования  $FeS$ -пленки зависит от концентрации ионов  $[Fe^{2+}]$ , то можно полагать, что  $H_2S$  способствует ускорению

катодной реакции, которая представляет собой восстановление водородных ионов в водород:



где  $\text{H}_{(\text{ad})}$ ,  $\text{H}_{(\text{ab})}$ , и  $\text{H}_2$  – водород, соответственно адсорбированный на подслое, абсорбированный в подслое и молекулярный.

Судя по результатам исследований, наиболее вероятно протекание реакции (6) по механизмам А и С, так как в случае механизма В абсорбированный водород вызвал бы образование газовых пузырей в приповерхностных слоях стальных образцов, что в ходе экспериментов не было обнаружено.

Рассмотрим совместное влияние  $\text{H}_2\text{S}$  и температуры среды на  $\text{CO}_2$ -коррозию (рис. 4). В условиях непрерывного потока газа, когда состав флюида поддерживается стационарным, могут реализовываться различные состояния, в частности, в среде с  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.5\text{--}1.5$  МПа и низкой температурой (менее  $120\text{--}150$  °С) соединение  $\text{FeS}$  – стабильный главный продукт коррозии. В этом интервале температур и диапазоне содержания  $\text{H}_2\text{S}$  скорость коррозии возрастает, и в то же время почти тормозится при  $P_{\text{H}_2\text{S}} > 1.0\text{--}1.5$  МПа и  $t > 50$  °С. Последнее можно объяснить тем, что при  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0$  МПа достигается максимальная концентрация  $\text{H}_2\text{S}$ , которая может быть критической для образования и отложения на подложке  $\text{FeS}$ -пленки.

В сильно корродированной зоне без изоляционного покрытия  $\text{FeCO}_3$ , вместе с  $\text{Fe}_3\text{CO}_4$  являются главными продуктами коррозии 4. Причем по данным локального микрорентгеноспектрального анализа, что происходит не

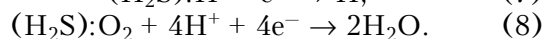
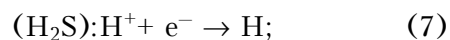
образование пленки  $\text{FeS}$ , а равномерное распределение серы в продуктах коррозии. Это подтверждается результатами испытаний как в лабораторных условиях (в автоклаве), так и на месторождениях.

На участках трубопроводов, покрытых изоляцией, начальными продуктами коррозии являются  $\text{Fe}_3\text{CO}_4$  и  $\text{FeS}$ . Это можно объяснить различной проницаемостью  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также уменьшением активности  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в зоне коррозии. При протекании процесса коррозии под изоляционным покрытием указанные начальные продукты коррозии имеют тенденцию к превращению в пленку  $\text{FeCO}_3$ , в которой  $\text{FeS}$  распределен в сильно диспергированном виде.

По мнению авторов работ <sup>1–4</sup>, начальные и временные осадки в виде  $\text{FeS}$  обусловлены понижением защитной способности  $\text{FeCO}_3$ -пленки, образующейся при высокой температуре.

Совместное воздействие  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{O}_2$  на коррозионный процесс заключается в том, что кроме обычной катодной реакции при  $\text{CO}_2$ -коррозии, изменяется скорость катодной реакции, вызванной  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ .

Предполагаемые коррозионные реакции:



Из уравнения (7) следует, что  $\text{H}_2\text{S}$  способствует восстановлению водородных ионов, что позволяет реализовать процесс по механизму С в соответствии с уравнением (6). Исходя из предположения большей концентрации  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{CO}_3$  на поверхности подслоя, следует, что генерирование ионов  $[\text{H}^+]$  осуществляется быстро, что благоприятствует прохождению реакции по механизму А согласно уравнению (6).

## Литература

1. Саакян Л. С., Ефремов А. П., Соболева И. А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромышленного оборудования. – М.: Наука, 1988. – 210 с.
2.  $\text{H}_2\text{S}$  corrosion in oil gas production / Ed. R.N.Tuttle, R.D. Cane. – Houston: NACE, 1981. – 1104 p.
3. Гоник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976. – 256 с.
4. Шарифиев Р. Г., Чучкалов М. В. Исследование коррозионных процессов газотранспортного оборудования. Кинетика разрушения / Управление качеством в нефтегазовом комплексе. – 2006. – №3. – С.38-40.

## References

1. Saakian L.S., Efremov A.P., Soboleva I.A. *Povysheniye korrozionnoy stoykosti neftegazopromyslovogo oborudovaniya* [Increase corrosion resistance of oil and gas equipment]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 210 p.
2. [ $\text{H}_2\text{S}$  corrosion in oil gas production]. Ed. R.N.Tuttle, R.D. Cane. Houston, NACE, 1981, 1104 p.
3. Gonik A.A. *Korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya i mery yeye preduprezhdeniya* [Corrosion of oilfield equipment and measures of its prevention]. Moscow, Nedra Publ., 1976, 256 p.
4. Sharafiev R. G., Chuchkalov M. V. *Issledovaniye korrozionnykh protsessov gazotransportnogo oborudovaniya. Kinetika razrusheniya* [Investigation of corrosion processes of gas transmission equipment. Kinetics of destruction]. *Upravleniye kachestvom v neftegazovom komplekse* [Quality management in the oil and gas sector], 2006, no.3, pp.38-40.