DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-2-103-109
УДК 620.193:669.15-194

А.А. Ишбулдина, Т.А. Петрова, А.С. Тюсенков (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

Alsu A. Ishbuldina, Tatiana A. Petrova, Anton S. Tyusenkov
(Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation)

INVESTIGATION OF HIGH-ALLOY CHROME-NICKEL STEELS CORROSION RESISTANCE

Введение

Нефтегазопромысловое оборудование подвергается интенсивной внутренней коррозии на всем протяжении процессов добычи и подготовки нефти и газа. Коррозионную агрессивность среде обеспечивают присутствующие в пластовых и сточных водах растворенные газы: кислород, сероводород, углекислый газ, а также жизнедеятельность бактерий и высокая минерализованность. Наиболее опасным последствием влияния этих факторов является развитие на металле локальных видов коррозии.

Особо «ответственным» оборудованием на нефтегазовых промыслах являются насосно-компрессорные и обсадные трубы. Одним из способов повышения их долговечности является использование для изготовления коррозионно-стойких сталей, обладающих высокой стойкостью в кислых и щелочных средах, а также агрессивных солевых растворах. Для этих целей часто применяются высоколегированные хромоникелевые стали марок 08X18H10T и 10X17H13M2T.

Цели и задачи

Исследование склонности сталей 08X18H10T и 10X17H13M2T к питтинговой коррозии.

Background

Oil and gas equipment is subjected to intense internal corrosion throughout the entire process of oil and gas production and treatment. Corrosive aggressiveness of the environment is provided by dissolved gases present in the formation and waste waters: oxygen, hydrogen sulphide, carbon dioxide, as well as the vital activity of bacteria and high mineralization. The most dangerous consequence of these factors is the development of local corrosion on the metal.

Highly significant equipment in the oil and gas fields are the tubing and casing pipes. One of the ways to improve their durability is to use corrosion-resistant steels that are highly resistant to acidic and alkaline environments, as well as aggressive salt solutions. High-alloy chromium-nickel steels of 08Kh18N10T and 10X17N13M2T grades are often used for these purposes.

Aims and Objectives

Study of 08X18H10T and 10X17H13M2T steels to pitting corrodibility.

Исследование влияния ингибиторной защиты на изменение скорости коррозии подземного оборудования и трубопроводов добывающих скважин на месторождениях АО «Самотлорнефтегаз» на примере сталей 08X18H10T и 10X17H13M2T.

Методы

Гравиметрические испытания исследуемых сталей проводились в соответствии с ГОСТ 9.502-82 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний». Испытания на склонность сталей к питтинговой коррозии проводились в соответствии с ГОСТ 9.912-89 «Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии». Поляризационные исследования выполняли на потенциостате Field Machine в трехэлектродной прижимной электрохимической ячейке. Коррозионной средой для поляризационных исследований являлась модельная среда, имитирующая состав пластовой воды Самотлорского месторождения.

Результаты

В результате гравиметрических испытаний установлено, что в высокоагрессивных хлорсодержащих средах стали 08X18H10T и 10X17H13M2T подвержены локальной питтинговой коррозии, причем коррозионная стойкость стали 10X17H13M2T выше, чем стали 08X18H10T. По результатам поляризационных исследований установлено, что применение ингибитора коррозии СОНКОР-9011 в концентрации 30 г/т обеспечивает смещение потенциала коррозии исследуемых сталей в область положительных значений, при этом защитный эффект достигает 66 %.

Investigation of the of inhibitor protection influence on the change in corrosion rate of underground equipment and pipelines of producing wells at the fields of Samotlorneftegaz JSC using the simples of 08X18H10T and 10X17H13M2T steels.

Methods

Gravimetric tests of the steels under investigation were carried out in accordance with State Standard 9.502-82 «Unified system for protection against corrosion and aging. Metal corrosion inhibitors for water systems. Methods of corrosion testing». Tests on pitting corrodibility were carried out in accordance with State Standard 9.912-89 «Steels and alloys are corrosion-resistant. Methods of accelerated tests for resistance to pitting corrosion». Polarization studies were performed on the Field Machine potentiostat in a three-electrode clamp electrochemical cell. Corrosive media for polarization studies was a model fluid simulating the composition of the reservoir water of the Samotlor field.

Results

As a result of gravimetric tests, it is established that in highly aggressive chlorine-containing media steels 08X18H10T and 10X17H13M2T are subjected to local pitting corrosion, and the corrosion resistance of steel 10X17H13M2T is higher than that of 08X18H10T steel. Based on the results of polarization studies, it has been established that the application of the corrosion inhibitor SONKOR-9011 at a concentration of 30 ppm provides a shift in the corrosion potential of the steels to be investigated in the positive range, with a protective effect of 66 %.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, коррозионное разрушение, нефтепромысловое оборудование, коррозионно-стойкие стали, гравиметрические испытания, поляризационная диаграмма

Key words: corrosion inhibitor, corrosion destruction, oilfield equipment, corrosion-resistant steels, gravimetric tests, polarization diagram

Безопасность эксплуатации оборудования нефтяных месторождений во многом зависит от эффективности применяемых средств антикоррозионной защиты.

Значительная часть трубопроводных систем исчерпала установленный ресурс и

вступает в период интенсификации количества отказов.

Одной из основных причин высокой аварийности технологических трубопроводных систем являются коррозионные повреждения. Более 90 % всех порывов происходит

по причине коррозии, причём доля порывов, обусловленных коррозией, с каждым годом неуклонно растёт [1-7]. Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования влечет за собой экономический и серьезный экологический ущерб. На ликвидацию аварий по причине коррозии приходится лишь 2,73 % материального ущерба, в то время как затраты на рекультивацию земель и сбор нефти превышают 73 % [8, 9].

Таким образом, недостаток внимания к проведению противокоррозионных мероприятий влечёт за собой целый шлейф серьёзных материальных затрат.

*Испытания на стойкость
к питтинговой коррозии*

Испытания для определения склонности сталей 08X18H10T и 10X17H13M2T к питтинговой коррозии проводили в модельной среде, имитирующей пластовую воду одного из месторождений АО «Самотлорнефтегаз» (состав, г/л: NaCl - 17; NaHCO₃ - 0,63; CaCl₂ - 0,14; MgCl₂ - 0,9) и в 3 %-ном водном растворе FeCl₃·6H₂O в соответствии с ГОСТ 9.912-89. Исследования проводили в контрольной среде и в средах с дозировкой ингибитора коррозии АТ-14-01, равной 10, 20 и 30 г/т. Продолжительность гравиметрических испытаний составляла 336 ч в модельной пластовой воде и 600 ч в 3 %-ном водном растворе FeCl₃·6H₂O.

После экспозиции образцов исследуемых сталей в модельной пластовой воде продукты коррозии на их поверхности не были

обнаружены, однако были заметны небольшие следы питтинговой коррозии. Потеря массы образцов в результате эксперимента составила сотые доли процента.

В связи с тем, что образцы были подвержены только локальной коррозии, расчет массового и глубинного показателей не производили. Интенсивность питтинговой коррозии условно оценивали по значениям потери массы образцов в результате экспериментов, принимая, что металл теряет ионы только на площади питтингов.

Так, средняя потеря массы образцов стали 08X18H10T составила 0,05 %, стали 10X17H13M2T - 0,06 %.

В результате экспозиции исследуемых сталей в 3 %-ном водном растворе FeCl₃·6H₂O на поверхности образцов были обнаружены продукты коррозии и глубокие питтинги (рисунок 1).

Стойкость к питтинговой коррозии сталей 08X18H10T и 10X17H13M2T в данной среде оказалась существенно ниже. Средняя потеря массы образцов стали 08X18H10T составила 2,84 %, стали 10X17H13M2T - 1,48 %.

Установлено, что сталь 10X17H13M2T по сравнению со сталью 08X18H10T имеет более высокую стойкость к питтинговой коррозии, что можно объяснить большим содержанием никеля и молибдена.

Ингибитор коррозии АТ-14-01 защитный эффект не продемонстрировал на обеих марках сталей.

Рисунок 1. Питтинги на поверхности стали 10X17H13M2T (слева) и 08X18H10T (справа)

Гравиметрические испытания

В группе ингибиторов коррозии аналитико-технологического центра АО «Опытный завод Нефтехим» были проведены испытания ингибиторов коррозии серии СОНКОР. Отборочные испытания проводились электрохимическим и гравиметрическим методами [10-13].

Для проведения испытаний была использована модельная коррозионная среда, соответствующая условиям системы нефтесбора Самотлорского месторождения АО «Самотлорнефтегаз».

Солевой состав и содержание коррозионно-агрессивных газов в пластовой воде соответствовали промышленным условиям. Солевой состав модели пластовой воды, г/л: NaCl - 11,4; NaHCO₃ - 0,606; CaCl₂·6H₂O - 3,41; MgCl₂·6H₂O - 0,92.

Гравиметрические испытания проводили в стеклянных циркуляционных ячейках объемом 600 мл, снабженных перемешивающим устройством (рисунок 2).

Рисунок 2. Ячейки для гравиметрического анализа

В качестве образцов-свидетелей использовали металлические пластины из сталей 08Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т. В каждую ячейку помещали по два образца. Испытания проводили при температуре 50 °С и атмосферном давлении. Обводненность водонефтяной эмульсии составляла 50 %, что соответствовало промышленным условиям. Модель пластовой воды деаэрировали инертным СО₂ в течение 45 мин для достижения его концентрации 700 мг/дм³. Время экспозиции стальных образцов составляло 48 ч. Для определения потери массы поверхность образцов после экспозиции в коррозионной среде промывали водопроводной водой, очищали от продуктов коррозии мягким ластиком, затем обезжиривали ацетоном. После часовой выдержки в эксикаторе проводили взвешивание на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Для исследований был выбран ингибитор коррозии СОНКОР-9011. СОНКОР-9011 - вододиспергируемый ингибитор углекислотной коррозии, предназначенный для работы в условиях турбулентного течения жидкости. Ингибитор может применяться как в системах поддержания пластового давления, так и в системах нефтесбора, эффективен в условиях низкой обводненности, в условиях эксплуатации погружного оборудования.

В результате гравиметрических испытаний на поверхности стальных образцов в контрольных ячейках образовалась тонкая пленка продуктов коррозии. На поверхности рабочих образцов, которые находились в ячейках с ингибитором, следов продуктов коррозии обнаружено не было. Максимальный защитный эффект ингибитор показал при дозировке 30 г/т.

Результаты гравиметрических испытаний представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при добавлении ингибитора в модельную среду скорость коррозии исследуемых сталей снижается. Максимальная эффективность ингибитора СОНКОР-9011 (при дозировке 30 г/т) в модельной среде при температуре 50 °С составила 66 % для стали 10Х17Н13М2Т.

Таблица 1. Результаты гравиметрических испытаний стали

Сталь	Среда	Начальная масса образца, г	Конечная масса образца, г	Скорость коррозии, мм/год	Эффективность ингибитора, %
10X17H13M2T	Модельная среда	16,3520	16,3513	0,010	-
	СОНКОР-9011, 30 г/т	16,8122	16,8118	0,003	66
08X18H10T	Модельная среда	7,5183	7,5178	0,009	-
	СОНКОР-9011, 30 г/т	7,3294	7,3291	0,003	40

Электрохимические испытания

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Field Machine в прижимной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод был выполнен из платины.

Результаты поляризационных исследований представлены на рисунках 3 и 4. Исследования проводили в модельной пластовой воде и в ингибированной среде с содержанием ингибитора коррозии СОНКОР-9011 30 г/т.

Рисунок 3. Поляризационные кривые стали 08X18H10T

Рисунок 4. Поляризационные кривые стали 10X17H13M2T

В результате анализа поляризационных кривых установлено, что ингибитор коррозии СОНКОР-9011 в концентрации 30 г/т обеспечивает смещение потенциала коррозии исследуемых сталей в область положительных значений, т.е. является ингибитором анодного действия.

Выводы

В результате гравиметрических испытаний установлено, что в высокоагрессивных хлорсодержащих средах стали 08X18H10T и 10X17H13M2T подвержены локальной питтинговой коррозии, причем коррозионная стойкость стали 10X17H13M2T выше, чем стали 08X18H10T.

По результатам поляризационных исследований установлено, что ингибитор коррозии СОНКОР-9011 в концентрации 30 г/т обеспечивает смещение потенциала коррозии исследуемых сталей в область положительных значений, т.е. является ингибитором анодного действия. Установлено, что при до-

бавлении ингибитора СОНКОР-9011 в модельную среду скорость коррозии сталей 08Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т снижается. Максимальная эффективность ингибитора (при дозировке 30 г/т) в модельной среде при температуре 50 °С составила 66 % для стали 10Х17Н13М2Т.

Список литературы

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. 188 с.
2. Топольников А.С. Прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин // Инженерная практика. 2011. № 8. С. 94.
3. Цыганкова Л.Е., Фоменков О.А., Есина М.Н. Защитные свойства ряда ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 1. С. 66.
4. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61-65.
5. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Media // Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov. 1993. Vol. 29. Issue 5. P. 97-98.
6. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion-Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Medium // Materials Science. 1994. Vol. 29. Issue 5. P. 539-541.
7. Rizvanov R.G., Abdeev R.G., Matveev N.L., Ryskulov R.G., Shenknekht A.I., Insafutdinov A.F. Effect of the Geometry of the Shell/Elliptical-Bottom Contact Zone on the Stress State of Pressure Vessels // Chemical and Petroleum Engineering. 2000. Vol. 36. P. 3.
8. Ахияров Р.Ж., Ибрагимов И.Г., Лаптев А.Б., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Алаев А.А. Оценка экономической эффективности комплексной подготовки воды на предприятиях нефтедобычи // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2009. Вып. 2 (76). С. 58-63.
9. Насибуллина О.А., Гареев А.Г. Разработка метода оценки остаточного ресурса магистральных газопроводов, имеющих дефекты коррозионного происхождения // Нефтегазовое дело. 2016. Т. 15. № 2. С. 174-178.
10. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ризванов Р.Г., Хажиев А.Г. Исследование внутренней поверхности трубопровода системы нефтесбора Северо-Красноярского месторождения // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. № 2 (104). С. 58-64.

References

1. Markin A.N., Nizamov R.E. CO₂-korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya [CO₂-Corrosion of Oilfield Equipment]. Moscow, ОАО «VNIIOENG», 2003. 188 p. [in Russian].
2. Topol'nikov A.S. Prognozirovaniye uglekislotnoi korrozii podzemnogo oborudovaniya neftedobyvayushchikh skvazhin [Forecasting of Carbon Dioxide Corrosion of Underground Equipment of Oil Producing Wells]. *Inzhenernaya praktika - Engineering Practice*, 2011, No. 8, pp. 94. [in Russian].
3. Tsygankova L.E., Fomenkov O.A., Esina M.N. Zashchitnye svoystva ryada ingibitorov serovodorodnoi i uglekislotnoi korrozii [Protective Properties of a Number of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*, 2009, T. 52, No. 1, p. 66. [in Russian].
4. Akhiyarov R.Zh., Bugai D.E., Laptev A.B. Problemy podgotovki oborotnykh i stochnykh vod predpriyatii neftedobychi [Problems of Preparation of Circulating and Waste Waters of Oil Production Enterprises]. *Neftepromyslovoye delo - Oilfield Engineering*, 2008, No. 9, pp. 61-65. [in Russian].
5. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Media. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov*, 1993, Vol. 29, Issue 5, pp. 97-98.
6. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion-Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Medium. *Materials Science*, 1994, Vol. 29, Issue 5, pp. 539-541.
7. Rizvanov R.G., Abdeev R.G., Matveev N.L., Ryskulov R.G., Shenknekht A.I., Insafutdinov A.F. Effect of the Geometry of the Shell/Elliptical-Bottom Contact Zone on the Stress State of Pressure Vessels. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2000, Vol. 36, pp. 3.
8. Akhiyarov R.Zh., Ibragimov I.G., Laptev A.B., Latypov O.R., Bugai D.E., Alaev A.A. Otsenka ekonomicheskoi effektivnosti kompleksnoi podgotovki vody na predpriyatiyakh neftedobychi [Estimation of Economic Efficiency of Integrated Water Treatment at Oil Production Enterprises]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2009, Issue 2 (76), pp. 58-63. [in Russian].
9. Nasibullina O.A., Gareev A.G. Razrabotka metoda otsenki ostatnochnogo resursa magistral'nykh

11. Faritov A.T., Rozhdestvenskii Yu.G., Yamshchikova S.A., Minnikhanova E.R., Tyusenkov A.S. Improvement of the Linear Polarization Resistance Method for Testing Steel Corrosion Inhibitors // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. № 11. P. 1035-1041.

12. Tyusenkov A.S. Chemical resistance of steel 13CrV (rus. 13ХФА) // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017. Vol. 52. Issue 4. P. 766-772.

13. Бугай Д.Е., Габитов А.И., Бреслер И.Г. Использование квантовохимических индексов защитной способности ингибиторов коррозии при интерпретации механизма защитного действия // *Доклады академии наук*. 1990. Т. 314. № 2. С. 384-386.

gazoprovodov, imyushchikh defekty korrozionnogo proiskhozhdeniya [Development of a Method for Estimating the Residual Life of Main Gas Pipelines that have Defects of Corrosive Origin]. *Neftegazovoe delo - Petroleum Engineering*, 2016, Vol. 15, No. 2, pp. 174-178. [in Russian].

10. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Rizvanov R.G., Khazhiev A.G. Issledovanie vnutrennei poverkhnosti truboprovoda sistemy neftesbora Severo-Krasnoyarskogo mestorozhdeniya [Investigation of the Internal Surface of the Pipeline of the Oil-Gathering System of the North-Krasnoyarsk Field]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov*, 2016, Issue 2 (104), pp. 58-64. [in Russian].

11. Faritov A.T., Rozhdestvenskii Yu.G., Yamshchikova S.A., Minnikhanova E.R., Tyusenkov A.S. Improvement of the Linear Polarization Resistance Method for Testing Steel Corrosion Inhibitors. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, No. 11, pp. 1035-1041.

12. Tyusenkov A.S. Chemical Resistance of Steel 13CrV (rus. 13ХФА). *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2017, Vol. 52, Issue 4, pp. 766-772.

13. Bugai D.E., Gabitov A.I., Bresler I.G. Ispol'zovanie kvantovokhimicheskikh indeksov zashchitnoi sposobnosti ingibitorov korrozii pri interpretatsii mekhanizma zashchitnogo deistviya [The Use of Quantum Chemical Indices of the Protective Ability of Corrosion Inhibitors in the Interpretation of the Mechanism of Protective Action]. *Doklady akademii nauk - Reports of the Academy of Sciences*, 1990, Vol. 314, No. 2, pp. 384-386. [in Russian].

Авторы

• Ишбулдина Алсу Айдаровна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Студент кафедры «Технология нефтяного
аппаратостроения»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: alsu_ishbuldina@mail.ru

• Петрова Татьяна Архиповна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Студент кафедры «Технология нефтяного
аппаратостроения»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: t-jes@mail.ru

• Тюсенков Антон Сергеевич, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры «Технология нефтяного
аппаратостроения»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: anton.tyusenkov@yandex.ru

The Authors

• Ishbuldina Alsu A.
Ufa State Petroleum Technological University
Student of Petroleum Technology
Equipment Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: alsu_ishbuldina@mail.ru

• Petrova Tatiana A.
Ufa State Petroleum Technological University
Student of Petroleum Technology
Equipment Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: t-jes@mail.ru

• Tyusenkov Anton S., Candidate of Technical
Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Petroleum Technology
Equipment Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: anton.tyusenkov@yandex.ru