

УДК 621.791.01

В. Д. МАКАРЕНКО¹, В. С. ЛУКАЧ¹, В. І. ВАСИЛЮК¹, Н. В. КОЗАЧЕНКО¹,
Л. А. ТАРАБОРКІН²

¹Ніжинський агротехнічний інститут НУБіП України, Київ

²Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ В ЕКСПЛУАТАЦІЇ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ

Наведено результати дослідження механізму наводнювання металу нафтопроводів, зокрема, запропоновано й обґрунтовано механізм впливу сірководню на катодні процеси виділення водню на поверхні металу, що контактує зі сірководневмісним середовищем. Визначено області термодинамічної стійкості сульфіду заліза (FeS), що дозволяє інтерпретувати експериментальні дані щодо впливу водню на прискорення корозії конструкційних сталей. Виконано аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів.

Ключові слова: корозія, екологія, руйнування, сірководень, сульфідів.

Вступ. Металоконструкції в нафтовій і газовій промисловості експлуатують у складних умовах механічного навантаження та впливу корозійних середовищ, що призводить до частих відмов і можливості створення аварійних ситуацій, особливо в присутності сірководневоутримуючих сумішей. Основними причинами втрати працездатності сталевих трубопроводних систем у присутності сірководню є пітингова корозія, воднем індуковане розтріскування (ВІР) і сірководневе корозійне руйнування під напруженням. Тому питання, пов'язані з вивченням наводнювання металу і подальшого корозійного пошкодження, мають важливе науково-практичне значення, будучи вельми актуальними для нафтогазової галузі.

Аналіз досліджень і публікацій. Як показує аналіз вітчизняної і закордонної літератури [1–9], присвяченої будівництву й експлуатації промислових трубопроводів та інженерного нафтового обладнання, у реальних конструкціях виникнення тріщин, здатних призвести в кінцевому підсумку до їхнього руйнування, пов'язано з присутністю в транспортованому продукті сірководню. Тому водонафтогазова емульсія характеризується високими корозійно-агресивними властивостями, що викликають, крім локальної (наприклад, пітингової або канавкової) корозії, специфічні види сірководневої корозії – ВІР і воднем викликане розшарування металу стінки труб (блістеринг).

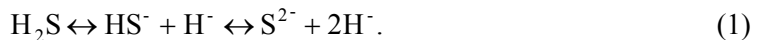
Дотепер існує багато теорій і гіпотез про природу та механізми протікання цих видів руйнувань, проте, попри зусилля багатьох наукових центрів, у дослідників немає строго доведених теорій ВІР і блістерингу. Відомо, що одним із головних факторів виникнення зазначених руйнувань є водень, який надходить у метал у процесі експлуатації сталевих металоконструкцій у результаті реакцій із зовнішнім і технологічним середовищем, що викликають крихкість, приповерхневе та корозійне розшарування. У теперішній час сформульовано цілу низку гіпотез механізму водневого окрихчування металу, проте жодна з них повністю не висвітлює всі сторони процесу і не розкриває його сутності.

Постановка завдання. Відомо, що воднева деградація металоконструкцій – це наслідок шкідливого впливу водню на їхні механічні характеристики. Вона безпосередньо призводить до суттєвого зниження експлуатаційних властивостей конструкцій, підвищення ризику аварій через непередбачені втрати працездатності, скорочення робочого ресурсу. Руїнування в результаті водневого окрихчування і корозійного водневого розшарування відбуваються зазвичай раптово та тягнуть за собою важкі наслідки – перебої технологічного обладнання, втрати продукту, необхідність позачергового ремонту, виникнення аварійних ситуацій, забруднення навколишнього середовища тощо.

Тому основною проблематикою в даній роботі є дослідження механізму наводнювання металу конструкцій, що контактують з водонафтогазовим середовищем в умовах родовищ, з метою вивчення природи цього складного явища.

Мета дослідження – теоретично й експериментально дослідити механізм наводнювання металу трубопроводів, що транспортують сірководневоутримуюче середовище.

Розв'язання поставленої задачі. Корозійно-воднево-механічні пошкодження трубопроводів і обладнання в сірководневоутримуючих середовищах виникають унаслідок електрохімічної корозії та наводнювання. У разі розчинення в плівці води H_2S дисоціює як слабка кислота на йони за реакціями



Залежно від рН суміші рівновага реакції (1) може зсуватися вліво або вправо. У нейтральному або лужному середовищі кількість іонів HS^- є найбільшою (рис. 1), у лужному ($pH > 10$) знаходяться іони S^{2-} , а в разі зниження рН від 7 до 4 кількість іонів HS^- зменшується. У випадку $pH < 4$ реакція (1) зсувається вліво, тобто в суміші існує переважно сірководень. Отже, у пластових водах з низьким рН з металом переважно взаємодіє молекулярний сірководень, а з високим рН – іони HS^- і S^{2-} .

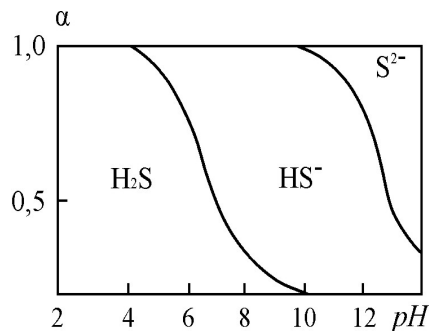
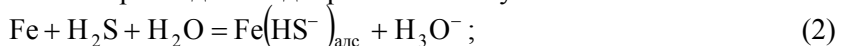
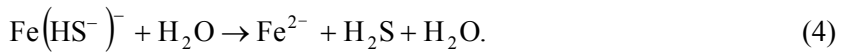


Рис. 1. Діаграма дисоціації сірководню α у водневих середовищах залежно від рН

Із літератури і практики добре відомо, що H_2S суттєво пришвидшує корозію й наводнювання заліза та сталі. Існують дві точки зору на механізм такого впливу H_2S , а саме: утворення поверхневих каталізаторів або утворення плівок з низькою захисною здатністю. Відповідно до першої гіпотези, уявлення щодо впливу H_2S на електродні реакції базується на припущенні про утворення проміжних з'єднань, які грають роль поверхневих каталізаторів. Так, посилення анодної реакції іонізації заліза сірководнем відображають наступною схемою:



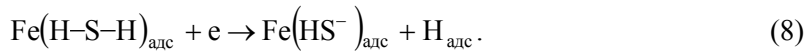
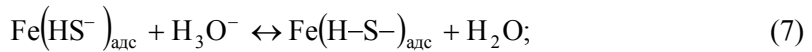


Цей комплекс розкладається і сірководень регенерується. У процесі утворення хемосорбованого каталізатора $\text{Fe}(\text{HS}^-)_{\text{адс}}$ на поверхні металу міцний зв'язок атомів Fe з S приводить до послаблення зв'язку між атомами металу, що полегшує їх іонізацію. Цьому сприяє також зниження приелектродної концентрації іонів Fe^{2+} внаслідок взаємодії зі сульфідами за реакцією:



При цьому відбувається зсув електродного потенціалу Fe у від'ємний бік, що викликає підвищення швидкості анодного процесу, тобто полегшується розрив зв'язку між атомами металу в кристалічних ґратах.

Механізм впливу H_2S на катодні процеси описують реакціями:



Остання стадія, найповільніша, є лімітуючою в загальній швидкості катодного процесу. Сірководень (H_2S) безпосередньо в катодній реакції не бере участі, але виступає як каталізатор, який інтенсифікує розрядження іонів водню. Уважають, що відновлені атоми водню частково рекомбінують, а частково дифундують у метал.

Розглянута гіпотеза поверхневих каталізаторів неспроможна пояснити підвищений вплив концентрації H_2S на анодні процеси розчинення Fe і сталей, оскільки, за реакціями (2) і (3), досить каталізатора $\text{Fe}(\text{HS}^-)_{\text{адс}}$, а утворення продуктів корозії і витрати на це H_2S не передбачено. Крім того, для підвищення наводнювання сталей достатньо адсорбції іонів HS^- (див. реакції (6) і (7)), кількість яких є максимальною для рН 9-11 (див. рис. 1). У той самий час наводнювання сталей особливо проявляється для рН ≤ 4 , коли розчинений у водному розчині H_2S перебуває переважно в молекулярному стані. Відповідно до думки О.І.Радкевича і В.І.Похмурського [1; 2], гіпотеза поверхневих сульфідних каталізаторів передбачає адсорбцію іонів HS^- або молекул H_2S з подальшою дисоціацією на ювенільній поверхні металу.

Як вважають І.К.Походня і В.І.Швачко [3], водень, що вивільнився при дисоціації адсорбованих аніонів, хемосорбується на локально-активних місцях заліза з утворенням шару від'ємних іонів H^- . Така локалізація від'ємного заряду на поверхні, до того ж у місці зародження корозійної мікротріщини (яка в подальшому перетворюється в корозійні виразки), приводить до полегшення розриву максимально напружених міжатомних зв'язків. Тому цю гіпотезу можна використовувати, щоб пояснити результати за порівняно короткочасних випробувань металу, коли плівка продуктів корозії на поверхні відсутня. Виходячи з цього, використовувати розглядану гіпотезу для пояснення процесів корозійних руйнувань нафтогазового обладнання, експлуатованого більше 5-10 років, можна лише обмежено, оскільки поверхні кородованих конструкцій переважно покрито товстим шаром продуктів корозії. Зокрема, із роботи [4] випливає, що товщина продуктів корозії на поверхні НКТ після тривалої експлуатації (більше 5 років) на H_2S -вмісних газових родовищах досягала приблизно 2-3 мм. Подібну картину

спостерігали автори даної роботи під час обстеження свердловинного нафтового обладнання на Самотлорському родовищі Західного Сибіру (Росія). Тому в таких випадках слід розглядати вплив поверхневих сульфідів на процеси корозії і наводнювання Fe і сталей.

Щоб визначити області термодинамічної стійкості FeS, використаємо відому [5] діаграму «потенціал – рН» для системи FeS—H₂O (рис. 2), яка конкретизує умови термодинамічної рівноваги між металом, його іонами в розчині або нерозчинними продуктами реакції при різних електродних потенціалах металу і рН водного розчину, але не пояснює кінетику корозійних процесів. Із діаграми видно, що FeS є термодинамічно стабільним для значень рН > 4,5.

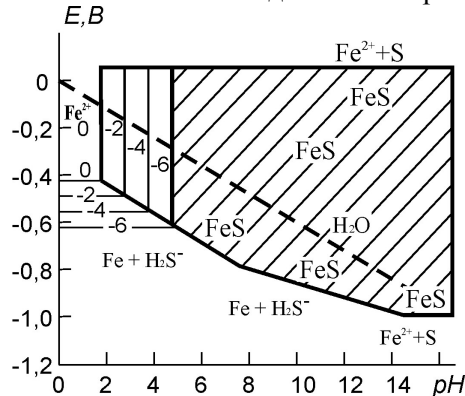


Рис.2. Діаграма E–рН для системи Fe–H₂S–H₂O: заштриховано область термодинамічної стабільності FeS

Як впливає із аналізу літератури, наведеної в роботі [6], у корозійних середовищах на поверхні сталей утворюються нерозчинні продукти корозії, які, унаслідок формування поверхневої плівки, стають бар'єром між металом і середовищем, зменшуючи швидкість корозії металу. У середовищах, що містять H₂S, навпаки, продукти корозії прискорюють корозію конструкційних сталей.

Авторами [5] встановлено часову залежність корозії K_m сталі 20 у середовищі NACE (рис. 3), де є три області: I – період зменшення, II – зростання і III – стабілізації або монотонного зростання параметра K_m .

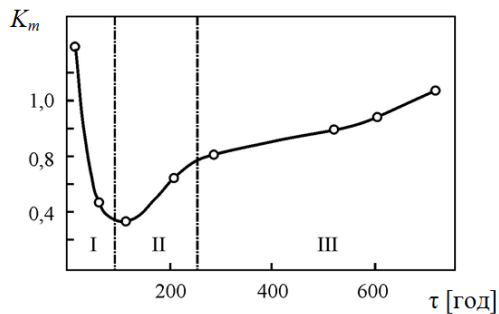


Рис. 3. Зміна швидкості корозії K_m [г/м²·год] сталі 20 у часі. Середовище NACE.

Імовірно, спочатку (період I) відбувається формування плівки продуктів корозії (FeS), які мають захисні властивості. У подальшому, на стадії збільшення K_m (період II), підвищується вміст сірки в поверхневій плівці з утворенням піриту або марієнзиту (FeS₂) і руйнуванням троїліту (FeS). У III періоді формується плівка канзиту (Fe₉S₈) з низькою захисною здатністю.

З метою одержання кількісних даних про хімічний склад продуктів сірководневої корозії труб (на прикладі НКТ нафтових свердловин) проведено їх аналіз на присутність Fe, S, окислів і втрату легких фракцій при нагріванні. Оскільки пластова вода містить іони SO_4^{2-} і в продуктах корозії можлива присутність сульфату Fe, то автори [5] окремо визначали сульфатну сірку. Але ж на основі одержаних результатів неможливо з'ясувати, які сульфідні Fe знаходились в продуктах корозії: FeS, FeS₂ чи Fe₉S₈. Тому було виконано аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів. Нижче наведено результати експериментів і аналітичних розрахунків (див. табл.1).

Видно, що вміст сульфідів становить 40...43%, а оксидів – 31...51%. Отже, продукти H₂S-корозії являють собою плівку, що складається із суміші сульфідів і оксидів. Різниця потенціалів між покритими сульфідами і окисленими сталевими електродами досягає 0,1-0,4 В [7, 8, 9]. При цьому сульфід Fe є катодом щодо заліза. Отже, плівка продуктів H₂S-корозії складається з великої кількості гальванопар «сульфіди–оксиди», що сприяє анодному розчиненню сталі та її наводнюванню, а, отже, деградації механічних і експлуатаційних характеристик трубопровідних конструкцій.

Висновки. Запропоновано й обгрунтовано механізм впливу сірководню на катодні процеси виділення водню на поверхні металу, який контактує з сірководневмісним середовищем.

Визначено області термодинамічної стійкості сульфиду заліза (FeS), що дозволяє інтерпретувати експериментальні результати впливу водню на прискорення корозії конструкційних сталей.

Виконано аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів.

Таблиця 1

Хімічний склад продуктів корозії

Експеримент	Розрахунок
Fe _{заг} – 52,85%	Варіант 1 – FeS: FeS – 40,25%;
ΣS _{заг} – 15,1%	Fe(SO ₄) ₃ – 1,76%; Fe ₃ O ₄ – 35,79%
S _{сульфід} – 14,66%	Варіант 2 – FeS ₂ : FeS ₂ – 27,45%;
S _{сульфат} – 0,44%	Fe(SO ₄) ₃ – 1,76%; Fe ₃ O ₄ – 51,64%
Легкі речовини	Варіант 3 – Fe ₉ S ₈
105 °С – 2,32%	Fe ₉ S ₈ – 43,44%
200 °С – 9,71%	Fe(SO ₄) ₃ – 1,76%
950 °С – 9,77%	Fe ₃ O ₄ – 31,39%

Список літератури

1. Похмурский В.И. Коррозионно-механическое разрушение сварных конструкций / Похмурский В.И., Мелехов Р.К., Круцан И.И. – Киев: Наукова думка, 1985. – 261с.
2. Радкевич О.И. Коррозионно-механическая долговечность трубной стали в сероводородной среде / Радкевич О.И., Пясецкий О.С., Василенко И.И. // Физико-химическая механика материалов. – 2000. – №3. – С.93–97.
3. Походня И.К. Влияние водорода на хрупкость конструкционных сталей и сварных соединений / Походня И.К., Швачко В.И., Коротченко С.А. // Автоматическая сварка. – 1989. – №5. – С.1–4.

4. Саакян Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Саакян Л.С., Ефремов А.П. – М.: Недра. – 1982. – 227 с.
5. Радкевич О.И. Влияние сероводорода на работоспособность материалов оборудования газодобывающей промышленности / Радкевич О.И., Похмурский В.И. – Физико-химическая механика материалов. – 2001. – №2. – С.157–168.
6. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых сплавов. / Шаповалов В.И. – М.: Metallurgia. – 1982. – 230 с.
7. Василенко И.И. Коррозионное растрескивание сталей / Василенко И.И., Мелехов Р.К. – Киев: Наукова думка. – 1997. – 265 с.
8. Hagh G.T. The influence of microstructure on brittle fracture toughness / Hagh G.T. // Metallurg. Trans. A. – 1984. – 15A. June. – P.947–959.
9. Sardisco J.B. Corrosion of Iron in $H_2S - CO_2 - H_2O$ System, Mechanism of Sulphide Film Formation and Kinetics of Corrosion / Sardisco J.B., Pitts R.E. // Corrosion. – 1965. – 21, №9. – P.245–253.

Стаття надійшла до редакції 01.02.2016

*V. D. MAKARENKO, V. S. LUKATCH, V.I. VASYLYUK, N.V. KOZACHENKO,
L. A. TARABORKIN,*

RESEARCH OF CORROSION PROCESSES OF ECOLOGICALLY DANGEROUS IN OPERATION METALWORKS

The results of research in the mechanism of hydrogenation of the pipelines metal are presented in the paper. Based on the analysis of experimental data the mechanism of influence of hydrogen sulfide on the cathodic process of releasing hydrogen on the metal surface contacting with a medium, which contains hydrogen sulfide, is proposed and substantiated. Areas of thermodynamic stability of iron sulfide (FeS) were determined, that allows interpreting experimental data on the influence of hydrogen on the acceleration of the corrosion of structural steels. Analytical calculations of the possible chemical composition of corrosion products with different types of sulfides were performed.

Keywords: model, corrosion, activity, reaction zone, diffusion

Макаренко Валерій Дмитрович – доктор технічних наук, професор; професор кафедри «Природничі дисципліни» факультету механізації Ніжинського агротехнічного Інституту Національного університету біоресурсів і природокористування України (НУБіПУ). E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70; моб. тел.: (099)1375242.

Лукач Василь Степанович – кандидат педагогічних наук, доцент кафедри «Природничих дисциплін»; директор Ніжинського агротехнічного Інституту НУБіПУ. E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70.

Василюк Володимир Іванович – кандидат технічних наук, декан факультету механізації Ніжинського агротехнічного Інституту НУБіПУ. E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70.

Козаченко Наталія Віталіївна – асистент кафедри “Природничих дисциплін” Ніжинського агротехнічного Інституту НУБіПУ. E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70; моб. тел.: (097)7584025.

Тараборкін Леонід Анатолійович – кандидат фізико-математичних наук, доцент; старший науковий співробітник Інституту електрозварювання ім.Є.О.Патона НАНУ. E-mail: leotar@ukr.net. Службовий телефон: 205 2158; моб. тел.: 066 979 36 72.