ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ I ТИСКУ НА КОРОЗІЮ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ У ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЗА РІЗНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ СІРКОВОДНЮ І ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, М. С. ХОМА, М. Р. ЧУЧМАН, Х. Б. ВАСИЛІВ, Н. Б. РАЦЬКА

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено швидкість корозії та наводнювання низьковуглецевої трубної сталі в хлоридно-ацетатному розчині з додаванням сумішей CO_2/H_2S за різних температури і тиску. Встановлено, що швидкість корозії та наводнювання залежить від концентрації H_2S та властивостей корозійних плівок. У розчині за співвідношення тисків $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 30:1$ та на початку витримки за їх пропорції 3:1 корозія сповільнюється через утворення плівки макінавіту Fe_{1+x}S. З часом макінавіт перетворюється на гексагональний троіліт FeS з голчастою структурою, а швидкість корозії зростає у ~2 рази. Виявлено, що швидкість корозії сталі при 60°C і 5 MPa в розчині за співвідношення тисків $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 3:1$ удвічі нижча, ніж при 20°C і 0,1 MPa. На поверхні утворюється щільний шар кубічних кристалів сульфіду заліза FeS, який уповільнює корозію. З підвищенням температури адсорбція водню сталлю зменшується в ~15 разів.

Ключові слова: швидкість корозії, наводнювання, сталь 17ГІС-У, хлоридно-ацетатний розчин, сірководень, вуглекислий газ, температура, тиск.

The corrosion rate and hydrogenation of low carbon pipe steel in a chloride-acetate solution with CO₂/H₂S mixtures at different temperatures and pressure is investigated. The corrosion rate and hydrogenation depend on the H₂S concentration and the properties of corrosion films. In a solution with a pressure ratio of P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 30:1$ and at the beginning of exposure at a pressure ratio of 3:1 corrosion slows down due to formation of Fe_{1+x}S mackinawite film. Over time, mackinawite transforms into hexagonal FeS troilite with a acicular structure, and the corrosion rate increases in ~2 times. The corrosion rate of steel at 60°C and 5 MPa in a solution with a pressure ratio of P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 3:1$ is twice as low as at 20°C and 0.1 MPa. A dense layer of cubic iron sulfide FeS crystals is formed on the surface, and reduces corrosion. As the temperature increases, the adsorption of hydrogen by the steel is reduced in ~15 times.

Keywords: corrosion rate, hydrogenation, $17\Gamma IC-V$ steel, chloride-acetate solution, hydrogen sulfide, carbon dioxide, temperature, pressure.

Вступ. Природний газ із газоносних пластів, супутні гази та гази газоконденсатних родовищ містять домішки вуглекислого газу та сірководню, які за присутності вологи є корозійно активними. Розчинений CO₂ пришвидшує катодні реакції і впливає на механізм наводнювання сталей. Сірководень спричиняє корозію та наводнювання сталей, що є передумовою їх пришвидшеного корозійномеханічного руйнування [1–4]. За присутності CO₂ і H₂S у середовищі на поверхні сталі формуються плівки, які містять карбонати і сульфіди заліза. Залежно від хімічного складу та щільності вони можуть мати різний вплив на корозію, абсорбцію водню та окрихчення сталей [5–7].

Контактна особа: Х. Б. ВАСИЛІВ, e-mail: chrystyna.vasyliv@gmail.com

Мета роботи – вивчити вплив концентрації H_2S і CO_2 у хлоридно-ацетатному розчині на швидкість корозії та наводнювання сталі 17Г1С-У за різних значень температури і тиску.

Методика досліджень. Феритно-перлітну сталь 17Г1С-У досліджували в розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH, pH 2,7 [2], через який безперервно пропускали CO₂ або його суміш з H₂S за співвідношення парціальних тисків 30:1 і 3:1, щоб отримати концентрацію сірководню в розчині відповідно 100 і 500 mg/dm³. Випробовували за температури 20°C і тиску 0,1 MPa впродовж 720 h та в автоклаві за 60°C і 5 MPa впродовж 510 h (така витримка вибрана для забезпечення стабільності хімічного складу середовища). Швидкість корозії K_m (g/(m²·h)) розраховували за формулою $K_m = (\Delta m)/(S \cdot \tau)$, де Δm – зміна маси зразка до і після експерименту; S – його площа; τ – тривалість витримки у корозивному середовищі. Концентрацію водню в зразках визначали за допомогою аналізатора LECO DH 603. Мікроструктуру, хімічний склад та товщину продуктів корозії на сталі вивчали на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу, використовуючи енергодисперсійний спектрометр INCA ENERGY 350.

Результати досліджень та їх обговорення. За температури 20°С і тиску 0,1 МРа початкова швидкість корозії сталі найнижча у розчині, насиченому CO₂ (0,4 g/(m²·h)). За присутності у середовищі сірководню вона вища у 2,3–3 рази (рис. 1). У розчині, що містить CO₂ і H₂S за співвідношення парціальних тисків 30:1, швидкість корозії з часом уповільнюється і через 720 h знижується удвічі. Незначне сповільнення корозії на початку експозиції спостерігаємо у розчині, насиченому вуглекислим газом, а також у розчині за співвідношення $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 3:1$, але після 240...300 h корозія в цих середовищах зростає, досягаючи через 720 h відповідно 0,79 i 2,16 g/(m²·h) (рис. 1*a*).



Рис. 1. Вплив H₂S і CO₂ на швидкість корозії (*a*) і наводнювання (*b*) сталі 17Г1С-У у хлоридно-ацетатному розчині за температури 20°С і тиску 0,1 МРа: $I - \text{CO}_2$ (насич.); $2 - P_{\text{CO}_2}$: $P_{\text{H}_2\text{S}} = 30:1$; $3 - P_{\text{CO}_2}$: $P_{\text{H}_2\text{S}} = 3:1$.

Fig. 1. Influence of H₂S and CO₂ on the corrosion rate (*a*) and hydrogenation (*b*) of 17 Γ 1C-V steel in a chloride-acetate solution at a temperature of 20°C and a pressure of 0.1 MPa: $I - CO_2$ (saturated); $2 - P_{CO_2}$: $P_{H_2S} = 30$:1; $3 - P_{CO_2}$: $P_{H_2S} = 3$:1.

Після витримки сталі у розчині, насиченому вуглекислим газом, концентрація абсорбованого водню не перевищує 0,8 ppm (рис. 1*b*). За співвідношення парціальних тисків $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 30:1$ абсорбція водню становить ~4 ppm. Зі збільшенням концентрації сірководню ($P_{CO_2}: P_{H_2S} = 3:1$) вміст водню в сталі досягає ~7,9 ppm.

У хлоридно-ацетатному розчині з pH 2,7, насиченому вуглекислим газом, карбонати заліза не утворюються. Швидкість корозії з часом зростає внаслідок

утворення локальних виразок, які збільшують площу кородуючої поверхні [2]. За присутності сірководню у розчині швидкість загальної корозії на початковому етапі знижується в результаті утворення на поверхні сульфідних плівок. За співвідношення парціальних тисків $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 30:1$ швидкість корозії найнижча, оскільки формуються щільні плівки макінавіту (Fe_{1+x}S) (рис. 2*a*), які гальмують корозію, створюючи дифузійний бар'єр для компонентів середовища [1, 2]. За співвідношення $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 3:1$ швидкість корозії сталі гальмується на початку експозиції, але через деякий час зростає, що пов'язано з трансформацією макінавіту і формуванням нещільних плівок троіліту FeS [1, 2] з голкоподібною структурою (рис. 2*b*). Ці результати підтверджують, що морфологія та захисні властивості сульфідних плівок на поверхні сталі залежать від вмісту сірководню у розчині.



Рис. 2. Мікроструктура поверхні сталі після витримки у розчині 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH за співвідношення парціальних тисків P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 30:1$ (*a*) і 3:1 (*b*); $t = 20^{\circ}$ C; P = 0,1 MPa.

Fig. 2. Microstructure of the steel surface after exposure to a solution of 5% NaCl + + 0.5% CH₃COOH at the ratio of the partial pressure P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 30:1$ (*a*) and 3:1 (*b*); $t = 20^{\circ}$ C; P = 0.1 MPa.

Вплив температури і тиску на швидкість корозії та наводнювання сталі 17Г1С-У у хлоридно-ацетатному розчині за різних концентрацій CO₂ і H₂S ілюструють діаграми на рис. З. За температури 60°С і тиску 5 МРа швидкість корозії сталі після витримки впродовж 510 h у розчині, насиченому вуглекислим газом, та за пропорції $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 30:1$ зростає відповідно на ~17 і ~13%. За співвідношення тисків $P_{CO_2}: P_{H_2S} = 3:1$ корозія уповільнюється удвічі (рис. За).

За підвищення температури і тиску суттєво знижується наводнювання сталі. У розчині, насиченому CO₂, воно практично відсутнє, за співвідношення P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 30:1$ концентрація абсорбованого водню зменшується у ~2,7 раза, за P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 3:1 - y \sim 15$ разів порівняно з результатами, отриманими за 0,1 MPa i 20°C (рис. 3*b*).

З підвищенням температури і тиску продукти корозії трансформуються. Після випробувань у розчині за співвідношення тисків $P_{\rm CO_2}$: $P_{\rm H_2S}$ = 30:1 на поверхні сталі виявлено щільний шар зерен розміром від 1 до 100 µm (рис. 4). Дрібні кристали мають октаедричну форму і хімічний склад, який відповідає кубічному сульфіду заліза FeS (50,58 at.% S i 49,42 at.% Fe) [1]. Зі збільшенням тривалості витримки розмір зерен збільшується і формується щільний бар'єрний шар, який захищає сталь від корозії. Під продуктами корозії не виявлено виразкових пошкоджень і тріщин (рис. 4*с*).

Сульфід-йони, адсорбовані на поверхні сталі, здатні інгібувати рекомбінацію йонів водню, що сприяє їх дифузії всередину металу. Зі збільшенням температури зростає рухливість сульфід-йонів і гальмується їх адсорбція. В результаті пришвидшується молізація водню і сповільнюється наводнювання сталі. Ймовірно, підвищення тиску менше впливає на адсорбційну здатність сульфід-йонів у розчині, ніж температура.



Рис. 3. Вплив парціальних тисків H_2S і CO_2 на швидкість корозії (*a*) та абсорбцію водню (*b*) після витримки сталі у хлоридно-ацетатному розчині впродовж 510 h за різних температури і тиску: I – CO_2 (насич.); II – P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 30:1$; III – P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 3:1$ (\Box – P = 0,1 MPa, $t = 20^{\circ}$ C; \blacksquare – P = 5,0 MPa, $t = 60^{\circ}$ C).

Fig. 3. Influence of H₂S and CO₂ partial pressures on the corrosion rate (*a*) and hydrogen absorption (*b*) after exposure of steel to a chloride-acetate solution for 510 h at different temperatures and pressures: I – CO₂ (saturated); II – P_{CO_2} : P_{H_2S} = 30:1; III – P_{CO_2} : P_{H_2S} = 3:1 (\Box – P = 0.1 MPa, t = 20°C; \blacksquare – P = 5.0 MPa, t = 60°C).



Fig. 4. Microstructure (a, b) and cross-section (c) of corrosion products on the steel surface after exposure to a chloride-acetate solution at the ratio of the partial pressure P_{CO_2} : $P_{H_2S} = 30:1$, $t = 60^{\circ}$ C and P = 5 MPa.

ВИСНОВКИ

У хлоридно-ацетатному розчині, насиченому CO_2 , швидкість корозії сталі 17Г1С-У нижча, ніж за присутності сірководню, але зростає з часом через відсутність захисних карбонатних плівок на поверхні. Швидкість корозії і наводнювання сталі визначає концентрація сірководню в середовищі. За співвідношення парціальних тисків $P_{\text{CO}_2}: P_{\text{H}_2\text{S}} = 30:1$ і на початку експозиції в розчині з $P_{\text{CO}_2}: P_{\text{H}_2\text{S}} = 3:1$ корозія сповільнюється, оскільки формуються щільні плівки макінавіту (Fe_{1+x}S). З часом макінавіт трансформується у гексагональний троіліт FeS з голкоподібною структурою і швидкість корозії зростає удвічі. За пропорції $P_{\text{CO}_2}: P_{\text{H}_2\text{S}} = 30:1$ абсорбція водню становить 4 ррт, а за $P_{\text{CO}_2}: P_{\text{H}_2\text{S}} = 3:1$ зростає до 7,9 ррт. Під час витримки сталі за температури 60°C і тиску 5 MPa у розчині з $P_{\text{CO}_2}: P_{\text{H}_2\text{S}} = 3:1$ швидкість корозії знижується удвічі порівняно з t = 20°C і P = 0,1 MPa. На поверхні формується щільний шар кристалів кубічного сульфіду заліза FeS, який сповільнює корозію і практично усуває наводнювання.

- Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment / X. Wen, P. Bai, B. Luo, S. Zheng, and C. Chen // Corr. Sci. – 2018. – 139. – P. 124–140. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002
- Tribocorrosion of 17Mn1Si steel in chloride acetate environments at the different concentrations of hydrogen sulfide / M. Khoma, V. Vynar, Ch. Vasyliv, M. Chuchman, B. Datsko, V. Ivashkiv, and O. Dykha // J. of Bio- and Tribo-Corrosion. – 2022. – 8. – P. 53–62.
- Effect of temperature and pressure on corrosion behaviour of X65 carbon steel in water-saturated CO₂ transport environments mixed with H₂S / P. Sui, J. Sun, Y. Hua, H. Liu, M. Zhou, Y. Zhang, J. Liu, and Y. Wang // Int. J. of Greenhouse Gas Control. 2018. 73. P. 60–69. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.04.003
- Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide / C. Ren, D. Liu, Z.Bai, and T. Li // Mater. Chemistry and Phys. 2005. 93, № 2–3. P. 305–309. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.010
- Electrochemical corrosion behavior of 15Cr–6Ni–2Mo stainless steel with/without stress under the coexistence of CO₂ and H₂S / Xue Hui Zhao, Yao Rong Feng, Sha Wei Tang, and Jian Xun Zhang // Int. J. Electrochem. Sci. – 2018. – 13. – P. 6296–6309. https://doi.org/10.20964/2018.07.59
- Influence of hydrogen sulfide on the carbon-dioxide corrosion and the mechanical characteristics of high-strength pipe steel / M. S. Khoma, S. A. Korniy, V. A. Vynar, B. M. Datsko, Yu. Ya. Maksishko, O. V. Dykha, and R. L. Bukliv // Materials Science. 2022. 57, № 6. P. 805–812. DOI:10.1007/s11003-022-00610-0
- Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and permeation in low alloy steel exposed to H₂S environment / C. Plennevaux, J. Kittel, M. Fregonese, B. Normand, F. Ropital, F. Grosjean, and T. Cassagne // Electrochem. Communic. – 2013. – 26. – P. 17–20. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.010Get rights and content

Одержано 23.06.2023