

Амір НЕМАХ¹, Дмитро ДОНСЬКИЙ¹, Сергій НЕСТЕРЕНКО²

ВИВЧЕННЯ КОРОЗИЙНОЇ ТРИВКОСТІ АУСТЕНИТНО-ФЕРИТНИХ СТАЛЕЙ В ПЛАСТОВІЙ ВОДІ НАФТОВОГО РОДОВИЩА

¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: dfdonsky@gmail.com*

²*Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова
вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: nester.hnamg@gmail.com*

Ameer NEAMAH¹, Dmytro DONSKY¹, Sergiy NESTERENKO²

STUDIES OF CORROSION RESISTANCE OF THE AUSTENITIC-FERRITIC STEEL IN THE OIL DEPOSIT PRODUCED WATER

¹*National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute"*

2, Kyrpychova St., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: dfdonsky@gmail.com

²*O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv*

17, Marshal Bazhanov St., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: nester.hnamg@gmail.com

ABSTRACT

The relevance of this study is due to the real needs of the industry to extend the non-repair life of the oil field. The objective was to study the combined effect of such factors as the depth of the oil reservoir, the degree of mineralization of the accompanying reservoir water, the content of CO₂ and H₂S on various samples of steels. The experiments were performed on a laboratory unit in the form of an autoclave, which simulated the mutual effects of various factors whose limit values were selected from the real conditions of several wells of the Iraqi Mishrif field.

The central composite (rotatable) plan of the second order are used for the planning of the experiment.

Regression equations were obtained as a result of processing the data presented in STATGRAPHICS, its variance and graphical analysis were performed. The possibility of using cyclic voltamperic curves to study the stability of different steel samples under conditions of local corrosion is shown.

KEY WORDS: casing, temperature, degree of mineralization, hydrogen sulfide, carbon dioxide, carbon steel, austenitic steel, regression equation, corrosion rate, dispersion analysis, graphical analysis.

ВСТУП

У даний час в енергетичному світі має місце дві протилежні тенденції: зростання частки нафтогазових родовищ, які потребують підвищених витрат на їх розробку і освоєння та зниження вартості енергоносіїв, що висуває вимоги щодо скорочення витрат на будівництво та освоєння свердловин в умовах змінного споживчого попиту на вуглеводневу сировину та, відповідно, певної нестабільності її вартості на світових ринках. Все це несе певні ризики, як економічні, так і екологічні.

Одним з істотних джерел підвищення обсягів видобутку нафти для Іраку є розробка родовищ, які мають складні гірничо-геологічні умови залягання вуглеводнів з ряду причин (високі пластові тиски, наявність в пластовій воді з підвищеним солемістом кислих агресивних компонентів - сірководню в поєднанні з вуглекислим газом) [1].

Це вимагає якісно нового підходу до проектування конструкції свердловин, наприклад, підбору матеріалу обсадних і насосно-компресорних труб, в тому числі, застосування нових перспективних марок сталей, якими є аустенітно – феритні сталі [2-4]. Дослідження поведінки таких сталей на базі комплексу лабораторних методів дозволяють в лабораторних умовах моделювати корозійні процеси, що протікають на поверхні обсадних і насосно-компресорних труб і, відповідно, прогнозувати їх корозійне руйнування в реальних умовах.

Таким чином, актуальність проведення даного дослідження обумовлена реальними потребами галузі для подовження безремонтних строків експлуатації нафтового родовища.

Мета дослідження полягала в вивченні сумісного впливу таких факторів , як глибина нафтового пласта, ступінь мінералізації супутньої пластової води, вміст CO₂ і H₂S на різні зразки конструкційних сталей.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Експериментальні досліди проводили на лабораторній установці у вигляді автоклава , в якому моделювались взаємні впливи різних факторів, граничні значення яких були вибрані з реальних умов кількох свердловин іракського родовища Мішріф [5].

Зразки досліджуваних матеріалів в лабораторних дослідах були занурені в найбільш агресивні середовища, які моделюють промислові умови. Для визначення загальної корозійної стійкості в касети додавали зразки вуглецевої сталі 45. Проведення гравіметричних випробувань відповідало РТМ 26-01-68 (розробка УкрНДІхіммаш) [6]. Для випробувань під тиском при температурах більш високих, ніж температура кипіння середовища (близько 105 °С), випробування проводили в спеціальних автоклавах (рис. 1).

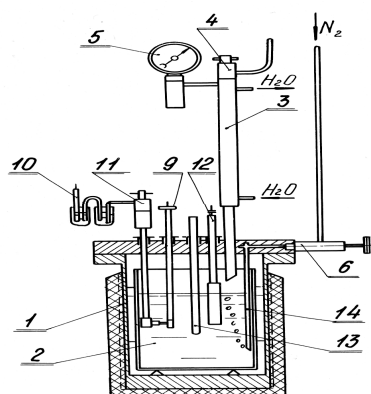


Рис. 1. Схема автоклава для корозійно-електрохімічних досліджень стійкості сталей в пластовій воді під тиском при підвищених температурах: 1 – корпус, 2 – комірка з фторопласта, 3 - конденсатор, 4 - клапан, 5 - манометр, 6 – вентиль, 7, 8 - струмопровід, 9 – робочий електрод, 10 – електрод порівняння, 11 - шаровий вентиль із фторопласта, 12 – допоміжний електрод із платини, 13 - карман для термопари, 14 - трубки для подачі газу.
Fig.1. Scheme of autoclave for corrosion-electrochemical studies of the stability of steels in formation water under pressure at elevated temperatures: 1 - housing, 2 - cell of fluoroplast, 3 - capacitor, 4 - valve, 5 - pressure gauge, 6 - valve, 7, 8 - conductor, 9 - working electrode, 10 - comparison electrode, 11 - ball valve of fluoroplast, 12 - platinum auxiliary electrode, 13 - thermocouple pocket, 14 - gas supply tubes.

Зразки сталей розміром 30×40×2 ретельно знежирювали, видаляли задирки і збирали в касети на тефлонові стержні. Після випробувань зразки промивали водою, висушували до постійної ваги та зважували на аналітичних вагах.

Корозійну активність визначали потенціометричним методом на базі потенціостата EP-20 А, автоматично керованого комп'ютерною програмою. Вимірювання проводили в скляній трьохелектродній комірці з розділеними електродами просторами при продуванні газами з надлишковим тиском 0,1 атм [7].

Хімічний склад досліджуваних сталей та характеристика пластової води наведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей
Table 1. Chemical composition of the investigated steels

Марка сталі Steel type	C	S	P	Cr	Ni	Mo	N	PRE*
SAF-2507	0.02	0.01	0.03	25	7	4	0.27	43
AISI 304	0.08	0.03	0.045	19	9.3	-	-	-
Ст 45/St45	0.1	0.02	0.035	-	-	-	-	-
K55	0.12	0.004	0.02	-	-	-	0.01	-

PRE* - показник стійкості до пітінгоутворення

Таблиця 2. Характеристика пластової води
Table 2. Characteristics of reservoir water

Густина, g/l	pH		Загальна мінералізація, mg/l				
1.1470	6.09		201708				
Катіони, mg/l	K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Σ	
	57796	14428	3648	134	2	76009	
Аніони, mg/l	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	I ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ	
	146	125351	23	160	19	125699	

Для планування експерименту застосовували центрально-композиційний (ротатабельний) план другого порядку, який був доповнений «зоряними точками» (табл. 3). Інтервали варіювання факторів плані-матриці для проведення експерименту були вибрані на основі промислових даних. Зокрема, температура дослідів знаходилась в межах 50-110 °С, солевміст (NaCl) - в межах 80-160 g/l, вміст CO₂ – в межах 0.1- 4.1%, вміст H₂S – в межах 0.02-2.42 % (табл. 3). В якості зразків сталей були вибрані Ст45 (аналог сталі К-55, яка використовується при будівництві обсадних колон в Іраку), AISI 304і SAF2507. В якості цільової функції була вибрана швидкість корозії (g/(m²×h)). Обробка результатів експерименту та аналіз регресійної моделі здійснено за допомогою статистичної програми Statgraphics 5.0 Plus [8].

Таблиця 3. Фактори експерименту та їх рівні
Table 3. Code and levels of experiment's factors

Фактор	Код фактору	Одиниця виміру	Рівні факторів				
			-2	-1	0	+1	+2
Солевміст	A	g/l	20	40	80	120	160
Температура	B	°C	50	65	80	95	110
Вміст CO ₂	C	%	0,1	1,1	2,1	3,1	4,1
Вміст H ₂ S	D	%	0,02	0,62	1,22	1,82	2,42

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У результаті обробки експериментальних даних у програмі STATGRAPHICS отримано рівняння регресії, проведено дисперсійний та графічний аналізи (рис. 2 і 3). Аналіз регресійних рівнянь показує, що є певний зв'язок між швидкістю корозії V_{cor1} для сталі SAF2507 (модель 1) і V_{cor2} для сталі Ст45 (модель 2) та обраними факторами впливу. Коефіцієнти моделі наведені у нормованому (кодованому) вигляді. Для першої моделі коефіцієнт детермінації R-квадрат дорівнює 93.33, для другої-97.82, що в цілому, підтверджує адекватність отриманих моделей.

При порівнянні отриманих регресійних рівнянь встановлено, що для обох отриманих моделей на першому місці за значимістю впливу на корозійний процес стоїть фактор (B)- температура, що є цілком логічно з точки зору її впливу на розвиток будь-якого хімічного процесу, яким є корозія. Також спільним для обох моделей є значимість впливу фактору (D) - вміст H₂S, що говорить про необхідність враховувати ці обмеження при виборі конструкційних елементів свердловини.

R-squared = 93,3305 percent

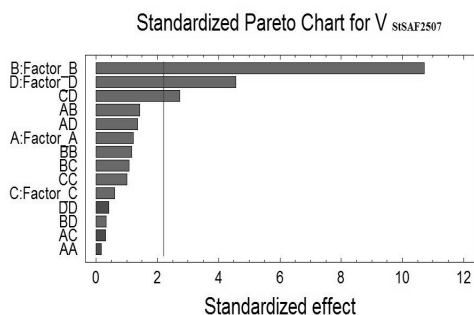
$$V_{cor_1} = 0,155 + 0,007125A + 0,0629583B + 0,00354167C + 0,0267917D - 0,00117708A^2 + 0,0101875AB - 0,0021875AC + 0,0096875AD + 0,00794792B^2 + 0,0076875BC + 0,0023125BD + 0,00694792C^2 + 0,0196875CD - 0,00280208D^2$$

a

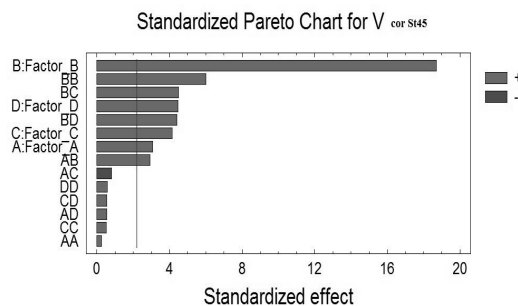
R-squared = 97,8208 percent

$$V_{cor_2} = 1,915 + 0,4425A + 2,70625 B + 0,598333C + 0,646667D + 0,0415625A^2 + 0,51875A B - 0,14125AC + 0,09375AD + 1,02094 B^2 + 0,79625BC + 0,78125BD + 0,0878125C^2 + 0,09625CD + 0,0953125D^2$$

b



c



d

Рис.2. Рівняння регресії та оцінка значимості коефіцієнтів для зразків сталі: a, c-SAF2507; b, d- Ст45.
Fig. 2. Regression equation and coefficient significance estimation for steel samples a, c-SAF2507; b, d-St45.

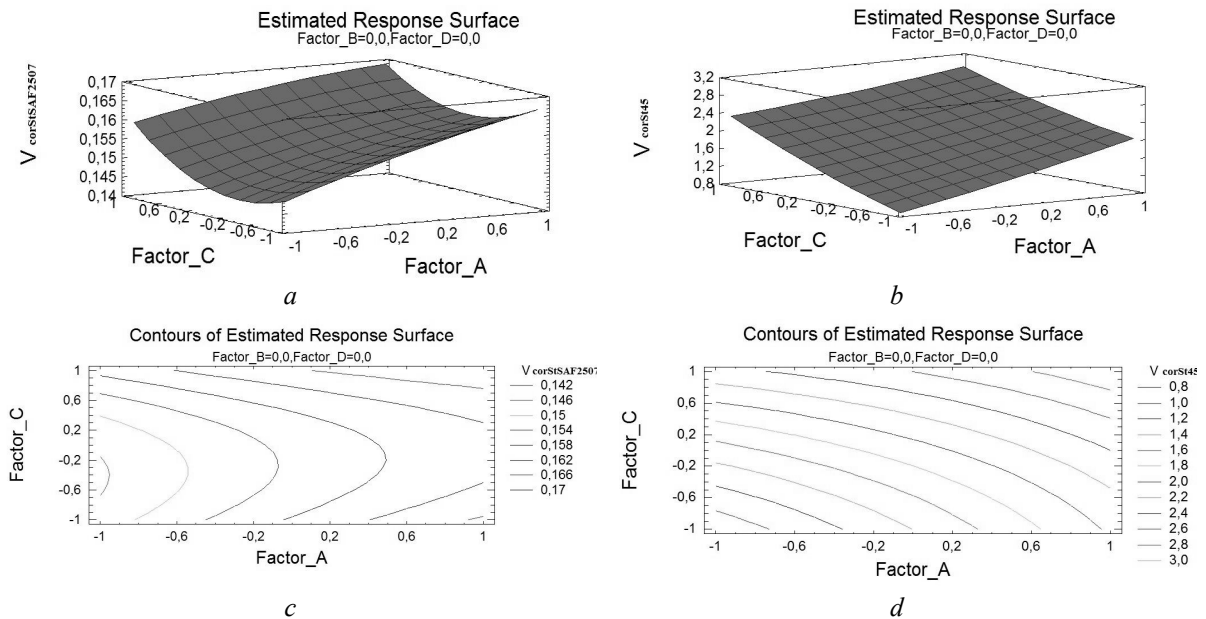


Рис.3. Порівняльний графічний аналіз отриманих моделей:
a, c- тримірний графік залежності швидкості корозії для сталі SAF2507 $V_1 = f(A, C)$ та контурний графік поверхні відгуку для факторів А і С; *b, d*- тримірний графік залежності швидкості корозії для сталі Ст45 $V_2 = f(A, C)$ та контурний графік поверхні відгуку для факторів А і С.

Fig. 3. Comparative graphical analysis of the obtained models:
a, c- three-dimensional plot of the corrosion rate for SAF2507 $V_1 = f(A, C)$ steel and contour plot of the response surface for factors A and C; *b, d*- three-dimensional plot of corrosion rate for steel St45 $V_2 = f(A, C)$ and contour plot of response surface for factors A and C.

Спостерігається також і деякі відмінності в поведінці моделей: так, наприклад, для зразка сталі Ст 45 спостерігається вагомий вплив усіх чотирьох факторів, а для зразка сталі SAF2507 –тільки двох (В) і (D). Відрізняється також рівень корозійної стійкості, характер поверхні досліджуваних регресійних моделей, зокрема, наявність оптимальних ділянок, які треба враховувати при використанні зразків сталі SAF2507 (рис.3 *a, c*). При цьому рівень корозійної стійкості для сталі SAF2507 майже в 20 разів перевищує аналогічний показник для сталі Ст 45, що свідчить про її суттєву перевагу і наявну перспективність у використанні.

Разом з виміром швидкості корозії гравіметричним методом у певних точках факторного простору для дослідження електрохімічної поведінки вибраних зразків сталей проводили вимір циклічних вольтамперометричних кривих (рис. 4), із яких розраховували струми корозії (табл. 4).

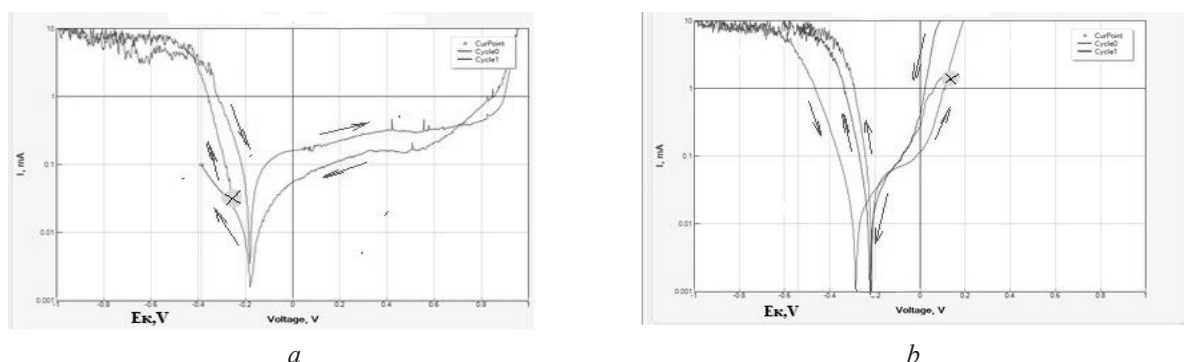


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми зразків сталі у пластовій воді нафтопромислу Іраку при температурі 80 °С під час продування H_2S та CO_2 :

a- AISI 304; *b*- SAF-2507; ← - напрямок поляризації; × - початок поляризації;
 I - струм поляризації, mA; E_k - потенціал вільної корозії, V.

Fig. 4. Cyclic voltammograms of steel samples in Iraqi reservoir water at 80 °C bubbling H_2S and CO_2 :

a- AISI 304; *b*- SAF-2507; ←- polarization direction; ×-start polarization;
 I -polarization current, mA; E_k -potential of free corrosion, V.

Отримані результати демонструють, що в дослідних умовах, які в цілому відповідають умовам експлуатації нафтових свердловин, аустенітно-феритні сталі проявляють високу корозійну стійкість (рис. 4). Сталь AISI 304 піддається пітинговій корозії в пластовій воді при температурі 80°C при наявності $H_2Si CO_2$, про що свідчать стрибки (різке збільшення струму) на циклічній поляризаційній кривій при потенціалах 0.4 -0.6 V (рис. 4), а також наявність пітингів після тестування зразків (табл. 4). Високовуглецева сталь Ст45 в цих умовах є малостійкою та знаходиться в активному стані і розчинюється (струм корозії досягає 0,82-0,94 mA/cm²). Зразок сталі SAF2507 має найбільшу корозійну стійкість завдяки двофазній структурі, що може бути пов'язане як з гальванічним взаємозахистом аустеніту і фериту [2], так і з утворенням стійких молібденвмістких захисних плівок [4].

Таблиця 4. Швидкість корозії досліджуваних сталей в пластовій воді одного з родовищ Іраку, розрахованої з використанням даних вольтамперограм

Table 4. The rate of corrosion of the investigated steels in the formation water of one of Iraq's fields, calculated by using voltammograms data

Марка сталі	Струмний показник корозії ($\mu A / cm^2$)								
	35°C	60°C	80°C	35°C CO ₂	60°C CO ₂	80°C CO ₂	60°C H ₂ S	80°C H ₂ S	80°C CO ₂ + H ₂ S
SAF-2507	-	5,7	40	-	48	52,6	45	54,5	55,6
AISI 304	-	25*	65*	-	60*	78,5*	64*	94*	120*
Сталь 45	18**	72**	600**	49,8**	80**	850**	88**	920**	1140**

*Пітингова корозія; **Виразкова корозія

ВИСНОВКИ

1. Проведені лабораторні дослідження корозійної стійкості аустенітно-феритних сталей в порівнянні з традиційними (сталь 45), які показують перспективність їх використання в складних гірничо-геологічних умовах нафтопромислів Іраку.

2. У результаті обробки даних гравіметричних досліджень по швидкості корозії в програмі STATGRAPHICS були отримані рівняння регресії для зразків сталей SAF2507 та Ст 45, проведено їх дисперсійний та графічний аналізи. Встановлено, що найбільш важливими факторами, що впливають на швидкість корозії є температура та концентрація кислих газів H₂S та CO₂.

3. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку сталей Ст 45, SAF-2507, AISI-304 в умовах близьких до експлуатаційних умов видобувної свердловини. Показано високу корозійну стійкість аустенітно-феритної сталі (SAF-2507) до пітингової корозії, на відміну від аустенітної (AISI-304) та високовуглецевої сталі (Ст45).

ЛІТЕРАТУРА

1. ИРАК. Геологическое строение, нефтегазоносность и состояние нефтегазовой промышленности, обработка и интерпретация сейсмических материалов по лицензионным блокам в южной и центральной частях Западной Пустыни, оценка прогнозных ресурсов нефти и газа / ООО «Совгеоинфо», 2009. – 158 с.
2. Korkhaus J. Application of corrosion-resistant steels in chemical industry // Mater. of the Conf. "Stainless Steel World 99". KCL Publishing BV, 1999. – P. 27-41.
3. Дергач Т.А., Проскуркин Е.В. Отечественные разработки в области производства труб нефтяного сортамента высокой коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. – № 3. – С. 51-56.
4. Нестеренко С.В. Коррозионная стойкость новых аустенитно-ферритных сталей в коксохимической промышленности // Кокс и химия: Металлургиздат (Москва). – 2020. – № 2. – С. 36-44.
5. Al-Khafajia A.J., Sadoonib F., Hindia M.H. Contribution of the Zubair source rocks to the generation and expulsion of oil to the reservoirs of the Mesopotamian Basin, Southern Iraq // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37. – Iss.8. – P. 940-949.
6. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л. Конструкционные металлические материалы в химическом и нефтегазовом машиностроении. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2012. – 212 с.
7. Немах А., Донський Д.Ф., Нестеренко С.В. Вивчення впливу CO₂ і H₂S і температури пластової води нафтового родовища на розвиток пітингової корозії / Комунальне господарство міст. Науково-технічний збірник. Х.: ХНУМГ ім. О.М.Бекетова. – 2019. – Вип. 3(149). – С. 58-68.
8. Білецький В.С., Смирнов В.О. Моделирование процесів переробки корисних копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2013. – 304 с.