

УДК 620.197.3

## Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов

Р.Р.КАНТЮКОВ, Д.Н.ЗАПЕВАЛОВ, Р.К.ВАГАПОВ   
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская обл., Россия

**Как цитировать эту статью:** Кантюков Р.Р. Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов / Р.Р.Кантюков, Д.Н.Запевалов, Р.К.Вагапов // Записки Горного института. 2021. Т. 250. С. 578-586. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.11

**Аннотация.** В продукции ряда эксплуатируемых в настоящее время добывающих объектов (Бованенковское, Уренгойское нефтегазоконденсатные месторождения и др.) содержится повышенное количество коррозионно-активного CO<sub>2</sub>. Влияние CO<sub>2</sub> на коррозию стальных инфраструктурных объектов определяется условиями его применения. Диоксид углерода имеет потенциально широкий спектр использования на нефтегазовых объектах для решения технологических задач (при добыче, транспортировке, хранении и др.). Каждое из агрегатных состояний CO<sub>2</sub> (газовое, жидкое и сверхкритическое) используется и оказывает влияние на коррозионное состояние нефтегазовых объектов. В статье проанализированы результаты имитационных испытаний и выполнена оценка коррозионного влияния CO<sub>2</sub> на типичные стали (углеродистые, низколегированные и легированные), применяемые на промысловых объектах. Выявлены основные факторы, влияющие на интенсивность процессов углекислотной коррозии в основных условиях добычи углеводородов с CO<sub>2</sub>, хранения и использования его для различных технологических целей. Развитие углекислотной коррозии сопровождается и характеризуется локализацией коррозии и образованием дефектов (пинтингов, язв и др.). Даже легированные стали не всегда стойки в условиях присутствия влаги и повышенных парциальных давлений CO<sub>2</sub>, особенно при наличии дополнительных факторов коррозионного влияния (температуры, агрессивных примесей в газе и др.).

**Ключевые слова:** нефтегазовые объекты; добыча и хранение газа; диоксид углерода; коррозионная агрессивность среды; углекислотная коррозия

**Введение.** Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) получил широкое применение в различных областях и используется различными нефтегазовыми инфраструктурными объектами. В последнее время на некоторых газовых объектах, например, на Бованенковском [11], Уренгойском [7], Юбилейном [1] нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ) возникли проблемы коррозионного характера из-за повышенного содержания CO<sub>2</sub> в добываемой продукции. В связи с этим проблеме коррозионных рисков в результате углекислотной коррозии (УКК) и борьбе с ней уделяется повышенное внимание [5, 38]. Для контроля технического состояния объектов добычи и подземного хранения газа используется комплекс мер, включающий геофизические [9], диагностические исследования [2] и коррозионный мониторинг [40].

Для агрегатных состояний CO<sub>2</sub> (газового, жидкого и сверхкритического) существует тройная точка ( $P_{\text{кр}} = 7,38 \text{ МПа}$  и  $T_{\text{кр}} = 31,1^\circ\text{C}$ ), связывающая все три состояния CO<sub>2</sub>. При изменении давления и температуры CO<sub>2</sub> может переходить из одного состояния в другое. Сверхкритическим называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазами. В сверхкритическом состоянии (СКС) у CO<sub>2</sub> наблюдаются промежуточные характеристики между свойствами газа и жидкости: сжимаемость – как у газа, а плотность – как у жидкости. В СКС CO<sub>2</sub> способен растворять многие органические вещества, обладает при этом существенно меньшей вязкостью, чем у других соединений в жидком состоянии. Кроме того, в СКС коэффициент диффузии у CO<sub>2</sub> на несколько порядков выше, чем у других жидкостей.

На объектах добычи газа парциальное давление относительно низкое, и CO<sub>2</sub> находится в газовом агрегатном состоянии. Диоксид углерода не только является компонентом в составе добываемой продукции, но и может применяться на нефтегазовых объектах для решения технологических задач, где могут быть эффективно использованы особые свойства CO<sub>2</sub>, в том числе и в СКС [3, 10].

Одним из перспективных направлений является использование CO<sub>2</sub> в качестве буферного газа в подземных хранилищах газа (ПХГ) для поддержания давления в пласте [4]. Это позволяет провести частичное замещение буферного объема метана (CH<sub>4</sub>) на CO<sub>2</sub> и получить дополнительное

объемы товарного природного газа. Нередко CO<sub>2</sub> используется в жидким виде или в СКС, поскольку, являясь более тяжелым, чем CH<sub>4</sub>, позволяет CO<sub>2</sub> расположиться в нижней части хранилища, предотвращая потери при извлечении товарного газа из ПХГ [13].

Наиболее опробованным является использование CO<sub>2</sub> для закачки в пласт на нефтяных месторождениях с целью увеличения добычи нефти. Данная технология в последние десятилетия является широко распространенным в мире методом увеличения нефтеотдачи, например, в случае разработки нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти, либо когда требуется эффективная доразработка месторождений, находящихся на поздних и заключительных стадиях добычи углеводородов. Применение CO<sub>2</sub>, в том числе и благодаря переходу в СКС, способно обеспечить эффективное снижение вязкости нефти в пластовых условиях и взаимное растворение нефти и CO<sub>2</sub>. С учетом того, что для некоторых нефтяных пластов характерны термодинамические условия, которые позволяют CO<sub>2</sub> переходить в СКС, очевидны преимущества его применения перед использованием реагентов и иными способами интенсификации нефтедобычи. В статье [14] отмечено, что в Китае проводятся испытания в области реогазохимических технологий внутрипластовой генерации CO<sub>2</sub>. Получаемый в результате реакции CO<sub>2</sub> обладает свойствами направленного воздействия на застойные зоны и слабодренируемые участки пласта.

По аналогии с нефтяными месторождениями CO<sub>2</sub> может быть использован для повышения газоконденсатоотдачи на НГКМ, что является еще одним направлением его применения в нефтегазовой деятельности. В статье [6] сообщается о возможности использования такой технологии на Оренбургском НГКМ (ОНГКМ). Авторы отмечают, что в результате добычи углеводородов, обводнения скважин может происходить защемление газа в пористых породах. На поздних стадиях разработки, с падением давления, энергии газа в таком структурно защемленном газовом объеме становится уже недостаточно для разрыва сплошности жидкой фазы (нефти, воды). В таких местах вместе с газом могут находиться жидкие углеводороды (газовый конденсат, нефть), что делает использование для интенсификации добычи CO<sub>2</sub>, имеющего свойства хорошего растворителя, очень перспективным на ОНГКМ. При этом продуктами извлечения могут стать газ, газовый конденсат и нефть, в том числе и из тонких оторочек. По мнению авторов, использование этой технологии может существенно увеличить коэффициент извлечения газа на Оренбургском НГКМ, а использование CO<sub>2</sub> позволит увеличить как нефтеотдачу, так и газодобычу.

В работе [8] для Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ) рассматриваются варианты обратной закачки либо кислых газов (смеси H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, состоящей из отделяемых от добываемых на месторождении флюидов в процессе подготовки сырья), либо CO<sub>2</sub>, что позволит повысить эффективность разработки газового объекта. Применение такой технологии нацелено на поддержание пластового давления на АГКМ для минимизации пластовых потерь при добыче газового конденсата.

Актуальным является вопрос снижения антропогенных выбросов в окружающую среду. Одним из факторов негативного влияния является увеличение концентрации парниковых газов, в числе которых CO<sub>2</sub>. Меры по снижению выбросов парниковых газов, принятые в рамках Киотского соглашения, предусматривают комплекс решений. Одним из направлений является создание подземных резервуаров для захоронения излишков CO<sub>2</sub> с целью длительного хранения. Анализ мирового опыта по улавливанию и закачке CO<sub>2</sub> в пластовые системы показал, что это может быть перспективным способом снижения эмиссии CO<sub>2</sub> в атмосферу [12].

Как отмечается в работе [19], реализована транспортировка извлекаемого CO<sub>2</sub> (в жидком состоянии или в СКС) до места его геологического захоронения в подземных хранилищах (carbon capture and storage – CCS). Трубопроводы, транспортирующие CO<sub>2</sub>, отличаются большой длиной (сотни километров), что ограничивает возможность использования коррозионно-стойкой стали для их изготовления. Преимущественно применяется углеродистая/низколегированная сталь, при использовании которой актуальным является обеспечение безопасной эксплуатации объектов.

Например, газ с месторождений Askeladd, Albatross и Snøhvit, разрабатываемых на норвежском шельфе с помощью подводных добывающих комплексов, транспортируется до берега 160 км, где происходит его сжижение. Однако газ содержит до 5-8 % CO<sub>2</sub>, и для производства сжиженного природного газа (СПГ) требуется его удаление (до низкого уровня в 50 ppm). Удаленный CO<sub>2</sub> транспортируется и закачивается обратно в подземный (подводный) резервуар, в пласт, находящийся

ниже продуктивного горизонта месторождения Snøhvit [27]. Например, по российским нормативам молярная доля CO<sub>2</sub> в СПГ не должна превышать 0,005-0,03 %. На многих месторождениях содержание CO<sub>2</sub> в добываемом газе существенно превышает данные нормативы.

Нередко для закачки CO<sub>2</sub> используются не газовые резервуары, а водоносные горизонты [16]. Обустройство хранилищ CO<sub>2</sub> в подземных пустотах, например, после окончания эксплуатации газового или нефтяного месторождения, также получило распространение. Помимо различных технологических рисков при их эксплуатации следует учитывать опасность УКК при контакте повышенных количеств транспортируемых и закачиваемых в подземные резервуары CO<sub>2</sub> с оборудованием и трубопроводами, изготовленными из углеродистой или низколегированной стали. В присутствии водной фазы конденсационной или пластовой природы будет происходить ее насыщение CO<sub>2</sub>, сопровождающееся подкислением, что интенсифицирует процесс УКК [30]. В мире все больше запускается проектов по использованию закончивших свою эксплуатацию нефтяных и газовых месторождений, например, Weyburn и Midale в Канаде [37]. В связи с этим сообщается, что скорость коррозии может достигать 20 мм/год и будет зависеть, в том числе, и от продуктов коррозии, которые могут способствовать снижению скорости коррозии.

Во всех рассмотренных областях использования CO<sub>2</sub> может при определенных условиях приводить к коррозионным разрушениям. Наиболее опасным свойством УКК является то, что коррозионные воздействия характеризуются не общими (равномерными по всей металлической поверхности) коррозионными потерями, а преимущественно наиболее опасным видом локальной коррозии, с образованием локальных дефектов типа питтингов, язв и др. [40]. В связи с этим в статье рассмотрены актуальные вопросы оценки коррозионной агрессивности углекислотных сред и стойкости стальных объектов в таких условиях.

**Методология.** Коррозионные испытания в условиях конденсации влаги проводили при обычной (20-25 °C) температуре. Методы проведения испытаний при конденсации влаги, обработка образцов, оценка коррозионных дефектов, статистическая обработка данных проводились согласно процедурам [34]. После испытаний были определены общая скорость коррозии K<sub>общ</sub> по потере массы образца и скорость локальной коррозии по глубине коррозионного поражения (средняя K<sub>лок.ср</sub> – путем усреднения по всем локальным дефектам, максимальная K<sub>лок.макс</sub> – по самому глубокому локальному поражению).

Проведение коррозионных испытаний осуществлялось гравиметрическим методом. Влияние парциального давления коррозионно-агрессивных газов на коррозию образцов оценивали в автоклавной установке (статические условия), предварительно удалив кислород продувкой инертным газом. Время экспозиции гравиметрических образцов в автоклавной установке составило 120 ч.

Фазовый состав продуктов коррозии анализировался методом рентгеновской дифракции, который основан на регистрации зависимости интенсивности отражения рентгеновского излучения кристаллическими решетками соединений от величины дифракционного угла с последующей расшифровкой дифракционной картины. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Идентификация кристаллических фаз выполнялась путем сравнения массива рефлексов, полученных от исследуемого образца, с эталонными дифрактограммами индивидуальных соединений, содержащихся в международной базе дифракционных стандартов.

При испытаниях использовались углеродистые стали (Ст20 и Х65), низколегированные стали (0,05-0,2 % Cr) и коррозионно-стойкие стали (12Х18Н10Т).

**Результаты.** Известно [39], что наиболее металлоемким и подверженным наибольшему коррозионному воздействию видом оборудования на объектах добычи газа являются скважинное оборудование и промысловые трубопроводы (обвязки скважин, коллекторы, шлейфы), контактирующие с неподготовленным газом (до удаления коррозионных газов и влаги). При рассмотрении коррозионной агрессивности среды объектов добычи газа в условиях повышенного содержания CO<sub>2</sub> следует учитывать, что коррозия может возникнуть: в нижней части трубы при скоплении влаги (bottom-of-line corrosion, BOL); в верхней части трубы при конденсации влаги (top-of-line corrosion, TOL); в местах скопления влаги (щели, зазоры, застойные зоны, перепад высот и др.).

Основной причиной развития коррозии является наличие влаги, которая может вступать во взаимодействие со сталью в объеме раствора (BOL) или при конденсации, в тонкой пленке влаги

на стали (TOL). TOL-коррозия, в отличие от коррозионно-агрессивных условий нефтяных объектов, имеет место только на газовых месторождениях. В условиях промыслового транспорта влажного, неподготовленного газа при выходе из скважины пары воды в газовой фазе конденсируются на внутренней поверхности трубы из-за разницы температур между потоком влажного газа и окружающей средой, что приводит к появлению и развитию TOL-коррозии. BOL-коррозия характерна для участков трубопроводной системы, когда водная фаза находится в условиях постоянного контакта/движения с внутренней поверхностью стали трубопроводов [31, 35].

Проведенные TOL-испытания в присутствии CO<sub>2</sub> показали, что при низкой (менее 0,1 мм/год) скорости общей коррозии на углеродистой стали X65 (API 5L) наблюдается высокая локальная коррозия (рис. 1).

Как видно, в наибольшей степени скорость развития локальных дефектов (0,5-1,5 мм/год) наблюдается на образцах из зоны сварного шва. Именно сварные швы из-за своей гетерогенности по отношению к основному металлу оказались более подвержены неравномерным видам коррозионных повреждений.

Анализ полученных данных показывает (табл.1), что низколегированные стали с малым содержанием хрома (0,05-0,2 %) нестойки к локальным УКК. На образцах образуются локальные дефекты глубиной 50-84 мкм. Только на поверхности высоколегированной стали 12X18H10T не было никаких коррозионных проявлений ни общего, ни локального характера (табл.1).

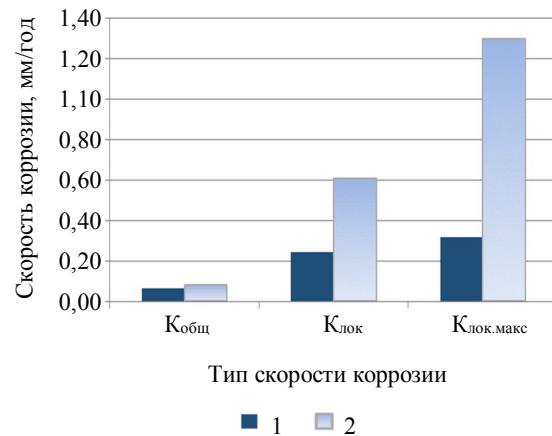


Рис.1. Результаты коррозионных испытаний по определению общей  $K_{общ}$  и локальных скоростей коррозии, рассчитанных по средней  $K_{лок}$  и максимальной  $K_{лок.макс}$  глубине коррозионных повреждений на стали X65 в CO<sub>2</sub> среде и конденсации влаги

1 – основной металл; 2 – сварной шов

Таблица 1

Результаты испытаний по определению локальных скоростей коррозии, рассчитанных по средней  $K_{лок.ср}$  и максимальной  $K_{лок.макс}$  глубинам коррозионных повреждений

Образец	Глубина коррозионных повреждений, мкм		Скорость локальной коррозии $K_{лок}$ , мм/год	
	средняя	максимальная	по средним значениям $K_{лок.ср}$	по максимальным значениям $K_{лок.макс}$
12X18H10T (18 % Cr)	–	–	–	–
Сталь (0,2 % Cr)	55	78	0,669	0,949
	63	84	0,767	1,022
Сталь (0,05 % Cr)	56	66	0,681	0,803
	50	56	0,608	0,681

После TOL-испытаний глубокие питтинговые поражения образцов наблюдаются как на низколегированной, так и углеродистой стали (табл.2). Испытанные стали используются на различных участках нефтегазовых объектов – насосно-компрессорной трубе (НКТ) скважинного оборудования, другие стали – для изготовления промысловых трубопроводов.

Увеличение давления CO<sub>2</sub> может повышать растворимость газа в водной фазе, увеличивая скорость коррозии. В первую очередь это будет относиться к локальной скорости коррозии в паровой фазе. Также скорость локальной коррозии будет увеличиваться с ростом содержания воды в испытательной камере, в то время, как общая коррозия может оставаться без изменений. В первую очередь это связано с конденсацией влаги: при недостатке влажности воздуха не будет достигаться точка росы, и не будет происходить осаждение пленки влаги на поверхности стали. Помимо содержания CO<sub>2</sub> и влаги в паровой фазе на УКК могут влиять и другие факторы [33]. Рассмотрим некоторые из них подробнее.

В работе [36] была исследована коррозионная стойкость стали P110 (0,5 % Cr) при следующих условиях: 3,5 % NaCl, 80 °C и 9,5 МПа CO<sub>2</sub>. Исследования были проведены в двух режимах: в водном электролите, насыщенном CO<sub>2</sub> в СКС (сталь контактирует с водной фазой, условия аналогичны BOL-коррозии), и в водонасыщенном CO<sub>2</sub>, находящемся в СКС (сталь контактирует с влажным CO<sub>2</sub>, условия аналогичны TOL-коррозии). При первом режиме (в водном электролите) одинаково высоки и скорость общей (6,12 мм/год), и скорость локальной (1,8 мм/год) коррозий. При втором режиме испытаний наблюдается относительно низкая скорость общей (0,35 мм/год), но высокий уровень локальной коррозии (1,17 мм/год). По мнению авторов, причиной этого является то, что во втором режиме локальные коррозионные дефекты наблюдаются только в местах конденсации капель на стали (типа TOL-коррозии), коррозия не распространяется по всей поверхности стали.

Таблица 2

**Скорость коррозии сталей после испытаний в условиях конденсации воды в присутствии CO<sub>2</sub> (0,1 МПа) при температуре 20-25 °C**

Сталь	Скорость коррозии, мм/год		Внешний вид образца после испытаний	
	Общая	Локальная (питтинговая)*	Общий	Приближенный
Ст 20	0,04	0,32-0,384		
Сталь (0,2 % Cr)	0,03	0,67-1,0		
Сталь НКТ	0,015	0,368-0,61		
Сталь (0,05 % Cr)	0,03	0,61-0,8		
12X18H10T	0,0001	—		—

\*Диапазон среднего Клок.ср и максимального Клок.макс значений локальной коррозии.

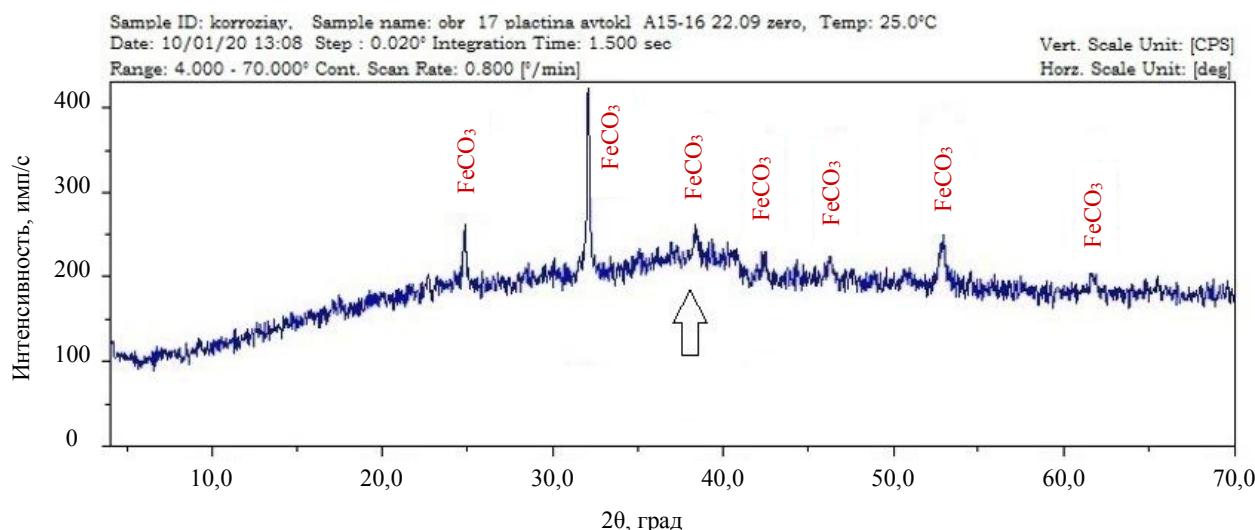


Рис.2. Идентифицированная экспериментальная дифрактограмма продуктов коррозии, полученных после автоклавных испытаний на стали X65 при  $P(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ МПа}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ , в 3 % NaCl; стрелкой указано рентгеноаморфное галло

Результаты испытаний подтверждают, что эксплуатируемые в условиях присутствия в добываемой продукции CO<sub>2</sub> газовые объекты подвергаются повышенной коррозионной опасности в водной и паровой фазах, особенно локальной коррозии, характерной для УКК. Определенную роль в защите сталей от коррозии играют образующиеся в коррозионном процессе на поверхности металла продукты коррозии. Проведенные в водной среде (рис.2) исследования по определению фазового состава образующейся на стали пленки после автоклавных испытаний показали, что при УКК преимущественно образуется кристаллизованный сидерит (FeCO<sub>3</sub>) с небольшим количеством рентгеноаморфных веществ.

В зависимости от фазового состава осадок продуктов коррозии может быть как плотноупакованным, так и пористым. Более пористые продукты коррозии будут менее стойкими к воздействию хлорид-анионов, которые провоцируют зарождение и развитие питтингов, в отличие от более плотного слоя сидерита.

Длительные имитационные испытания нескольких трубных сталей (с содержанием 1 и 13 % Cr), применяемых на одном из подземных хранилищ CO<sub>2</sub> в Германии, показали [29], что модель воды водоносного горизонта в присутствии CO<sub>2</sub> достаточно коррозионно-агрессивна. Общая скорость коррозии в паровой фазе составляет 0,35 мм/год (13 % Cr) и 0,8 мм/год (1 % Cr). При экспонировании в водной фазе на поверхности сталей образуется толстый слой продуктов коррозии и наблюдаются питтинг глубиной до 4,7 мм, что может объясняться высокой минерализацией водной среды и повышенным содержанием хлорид-анионов.

Существенное ускорение коррозионных процессов при 35 °C и 8 МПа CO<sub>2</sub> наблюдалось для сталей X65 (0,11 % Cr) и 5Cr (5 % Cr) при добавлении от 0 до 1000 ppm O<sub>2</sub> [24]. Испытания выполнялись в водонасыщенном CO<sub>2</sub> (СКС). С увеличением концентрации O<sub>2</sub> происходил рост питтинговой коррозии: локальная скорость коррозии составляла от 0,2 до 1,4 мм/год для стали X65, и от 0,3 до 1,4 мм/год для стали 5Cr. В развитии коррозии важную роль играет то, что присутствие O<sub>2</sub> подавляет образование сидерита (FeCO<sub>3</sub>), формируя на поверхности стали пленку, преимущественно состоящую из оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), имеющего аморфную структуру. Рост локальной коррозии на обеих сталях зависит от водонасыщенности CO<sub>2</sub>, и коррозия возрастает с увеличением содержания воды.

Важную роль в коррозионной агрессивности CO<sub>2</sub>, находящемся в СКС, играет наличие в нем примесей, что может быть характерно для парниковых газов, выделяемых для закачки и хранения в подземные резервуары. К таким газам, помимо O<sub>2</sub>, можно отнести SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. В работе [20] приводятся результаты исследований при температуре 35 °C и в СКС (8 МПа CO<sub>2</sub>) для сталей X65 (0,11 % Cr) и 13Cr (13 % Cr). Добавление к CO<sub>2</sub> двух других агрессивных газов (SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>) в присутствии влаги приводит к синергетическому эффекту в развитии коррозионного процесса. Скорость общей коррозии для обеих сталей одинаково высока: 0,95 мм/год для стали

X65, и 0,65 мм/год для стали 13Cr. Питтинговая коррозия еще выше для обеих сталей (X65 и 13Cr) и находится в диапазоне 7-80 мм/год. Присутствие примесей приводит к образованию других продуктов коррозии: оксидов и сульфата железа взамен карбоната железа. Растворение SO<sub>2</sub> в водной пленке приводит к образованию чрезвычайно коррозионно-агрессивной серной кислоты, разрушительное действие которой усиливается присутствием сильного окислителя O<sub>2</sub>. В работе других авторов [22] в подобных условиях испытаний приводятся схожие данные по скорости коррозии углеродистой и легированной сталей: до 1 мм/год – общая скорость коррозии, и порядка 10 мм/год и выше – для локальных дефектов. Сообщается, что локализация коррозии начинается, когда вода присутствует в концентрации от 300 ppm и выше.

Исследование стали X65 при 8 МПа CO<sub>2</sub> и температуре 35 °C показало, что в присутствии SO<sub>2</sub> требуется меньшее количество воды для развития коррозии, чем только с CO<sub>2</sub>. Скорость локальной коррозии достигает 0,5-1,5 мм/год, возрастаая с добавлением и повышением концентрации SO<sub>2</sub> [25].

Испытания углеродистых и низколегированных сталей при давлении 8-12 МПа CO<sub>2</sub> и температуре среды 25-80 °C показали, что добавление 200 ppm H<sub>2</sub>S приводит к существенному 50-кратному росту скорости коррозии в паровой фазе CO<sub>2</sub>. При конденсации влаги рост скорости коррозии несколько ниже (5-10 раз), поскольку при УКК она изначально выше 0,1 мм/год [23].

В исследовании [26] были получены данные о зависимости коррозионной стойкости сталей с различным содержанием хрома (9, 13 и 25 %) от парциального давления CO<sub>2</sub> и температуры среды. Например, для стали 9 % Cr скорость коррозии стали увеличивается с ростом парциального давления CO<sub>2</sub>: 0,1-0,3 мм/год при 0,1 МПа CO<sub>2</sub> в диапазоне температур 50-250 °C; 0,5 мм/год (50 °C) и 5 мм/год (150 °C) при 0,3 МПа CO<sub>2</sub>. При этом для стали 13 % Cr критическими являются температуры 200 °C (при 0,1 МПа CO<sub>2</sub>) и 150 °C (при 0,3 МПа CO<sub>2</sub>), когда скорость коррозии начинает расти и превышает 0,1 мм/год. Единственно стойкой при всех вышеуказанных температурах и парциальных давлениях CO<sub>2</sub> была сталь 25 % Cr.

В работе [14] отмечается, что нагнетаемые для внутрипластовой генерации CO<sub>2</sub> и повышения нефтеотдачи химические композиции в процессе закачки в пласт контактируют с подземным скважинным оборудованием, что повышает риск коррозионного разрушения металлов, для защиты которого следует использовать средства противокоррозионной защиты.

В таких агрессивных условиях УКК для защиты стального оборудования и трубопроводов могут быть использованы высоколегированные стали, которые, однако, в некоторых особо агрессивных условиях также требуют применения средств противокоррозионной защиты [15]. Нестойкие к УКК углеродистые и низколегированные стали, а также некоторые легированные, могут быть защищены ингибиторами или покрытием.

Испытания показали [32], что скорость углеродистой стали при 50 °C и давлении CO<sub>2</sub> 2-8,5 МПа составляет 1,87-3,0 мм/год. В присутствии ингибитора коррозии, который хемосорбируется на стали, она снижается до 0,061-0,137 мм/год. В статье [18] сообщается об эффективности защиты ингибитора коррозии в условиях интенсификации добычи нефти при 60 °C и давлении CO<sub>2</sub> до 8 МПа.

Покрытия, которые должны быть непористыми, также могут найти применение в защите объектов от УКК. В исследовании [21] приводится опыт успешного использования металлического покрытия для защиты в условиях СКС CO<sub>2</sub>. Другой тип металлического покрытия на основе Ni-W (с добавками наночастиц Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>), которое имеет низкую энергию адсорбции CO<sub>2</sub> на своей поверхности, остается плотным, стойким и без питтинга после эксплуатации в условиях УКК [28]. В работе [17] обсуждается возможность использования конверсионных покрытий сложного состава для защиты трубопроводов, транспортирующих CO<sub>2</sub>, в том числе и в условиях подкисления водной фазы.

**Заключение.** Извлекаемый на нефтегазовых месторождениях вместе с флюидами CO<sub>2</sub> оказывает коррозионное воздействие на стальное оборудование и трубопроводы с образованием локальных повреждений. Используемые на объектах добычи углеводородов углеродистые и низколегированные стали нестойки в условиях присутствия CO<sub>2</sub> и влаги. Скорость коррозии таких сталей может достигать высоких значений. Проведенные испытания в углекислотных средах углеродистых (Ст20 и X65) и низколегированных сталей (0,05-0,2 % Cr) показали, что они подвергаются коррозионному разрушению с образованием глубоких дефектов (питтингов и др.) в условиях

конденсации воды (TOL-коррозия), которые могут быть наиболее опасными на объектах добычи и хранения газа. Скорость локальной коррозии таких сталей высокая и достигает 1 мм/год. Сравнительный анализ в идентичных испытаниях поверхности высоколегированной стали 12Х18Н10Т (18 % Cr) показал, что ее стойкость в условиях УКК высока, на поверхности образца не возникло никаких коррозионных проявлений ни общего, ни локального характера. На некоторых нефтегазовых объектах СО<sub>2</sub> широко используется для закачки в пласт в целях обеспечения технологических задач (для интенсификации добычи, захоронения излишков, подземного хранения газа и др.). В таких условиях он также может представлять коррозионную опасность для оборудования и трубопроводов по причине повышенной минерализации водной фазы, высоких давлений и температур среды и присутствия примесных газов. В этих средах нестойкими оказываются даже коррозионно-стойкие стали (с содержанием хрома 13 %). Для обеспечения защиты нефтегазовых инфраструктурных объектов требуются более коррозионно-стойкие стали или использование других средств защиты от коррозии (ингибиторов коррозии или др.). Требуется проведение экспериментальных исследований коррозии в условиях СКС СО<sub>2</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Байдин И.И. Опыт борьбы с углекислотной коррозией на Юбилейном НГКМ // Наука и техника в газовой промышленности. 2020. № 3 (83). С. 3-8.
2. Внедрение инновационного программно-аппаратного комплекса пассивной акустики для диагностики технического состояния скважин / А.М.Асланян, И.Ю.Асланян, Р.Р.Кантюков и др. // Безопасность труда в промышленности. 2020. № 11. С. 56-62. DOI: 10.24000/0409-2961-2020-11-56-62
3. Ильинова А.А. Перспективы и общественные эффекты проектов секвестрации и использования углекислого газа / А.А.Ильинова, Н.В.Ромашева, Г.А.Стройков // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 493-502. DOI: 10.31897/PMI.2020.4.12
4. Исследование возможности частичного замещения буферного газа на диоксид углерода на подземных хранилищах газа / А.С.Гарайшин, И.Г.Бебешко, А.В.Григорьев и др. // Вестник газовой науки. 2015. № 3 (23). С. 79-83.
5. Кантюков Р.Р. Оценка опасности внутренней углекислотной коррозии по отношению к промысловым оборудованию и трубопроводам на газовых и газоконденсатных месторождениях / Р.Р.Кантюков, Д.Н.Запевалов, Р.К.Вагапов // Безопасность труда в промышленности. 2021. № 2. С. 56-62. DOI: 10.24000/0409-2961-2021-2-56-62
6. Матричная нефть, остаточные запасы газа Оренбургского НГКМ и перспективы их освоения / А.Н.Дмитриевский, А.Г.Ефимов, И.С.Гутман и др. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. № 4 (23). С. 1-20. DOI: 10.29222/ijng.2018-23.art22
7. Опыт подбора ингибиторов коррозии для защиты от углекислотной коррозии объектов второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Ю.Корякин, Д.В.Дикамов, И.В.Колинченко и др. // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2018. № 6. С. 48-55. DOI: 10.30713/1999-6934-2018-6-48-55
8. Перспективы обратной закачки в пласт кислых газов для повышения эффективности разработки месторождений (на примере Астраханского ГКМ) / Р.А.Жирнов, В.А.Дербенев, А.Д.Люгай и др. // Наука и техника в газовой промышленности. 2020. № 1 (81). С. 32-39.
9. Применение геофизического комплекса спектральной шумометрии на солевой скважине, пробуренной на ассельский (рассольный) водноносный горизонт / Р.Р.Кантюков, А.А.Арбузов, С.В.Сорока, Л.А.Спирина // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 2. С. 138-140. DOI: 10.18599/grs.19.2.9
10. Рязанцев М.В. СО<sub>2</sub>-воздействие: из истории мировых и отечественных исследований / М.В.Рязанцев, Е.В.Лозин // Нефтяное хозяйство. 2020. № 7. С. 100-103. DOI: 10.24887/0028-2448-2020-7-100-103
11. Слугин П.П. Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ / П.П.Слугин, А.В.Полянский // Наука и техника в газовой промышленности. 2018. № 2 (74). С. 104-109.
12. Утилизация и хранение углекислого газа: мировой опыт / С.А.Хан, А.Н.Дмитриевский, О.Е.Аксютин и др. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. 168 с.
13. Хан С.А. Использование особенностей агрегатных состояний диоксида углерода для замещения части буферного объема подземных хранилищ газа / С.А.Хан, В.Г.Дорохин, Н.П.Бондаренко // Газовая промышленность. 2016. № 4 (736). С. 50-54.
14. Эффективность реогазохимической технологии ПНП на основе внутрипластовой генерации СО<sub>2</sub>. Опыт применения на месторождениях КНР / А.Х.Шахвердиев, Г.М.Панахов, Р.Цзян и др. // Вестник РАН. 2012. № 4. С. 73-81.
15. A comprehensive review of metal corrosion in a supercritical CO<sub>2</sub> environment / G.Cui, Z.Yang, J.Liu, Z.Li // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2019. Vol. 90. № 102814. DOI: 10.1016/j.ijggc.2019.102814
16. A comprehensive review of value-added CO<sub>2</sub> sequestration in subsurface saline aquifers / S.Kumar, J.Foroozesh, K.Edlmann et al. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. Vol. 81. № 103437. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103437
17. A green MnMgZn phosphate coating for steel pipelines transporting CO<sub>2</sub> rich fluids / M.F.Marks, P.Corrigan, N.Birbilis, I.S.Cole // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 210. P. 183-189. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.018
18. A pyrimidine derivative as a high efficiency inhibitor for the corrosion of carbon steel in oilfield produced water under supercritical CO<sub>2</sub> conditions / B.S.Hou, Q.H.Zhang, Y.Y.Li et al. // Corrosion Science. 2020. Vol. 164. № 108334. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108334
19. A systematic review of key challenges of CO<sub>2</sub> transport via pipelines / V.E.Onyebuchi, A.Kolios, D.P.Hanak et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. Vol. 81. Part 2. P. 2563-2583. DOI: 10.1016/j.rser.2017.06.064
20. Assessment of general and localized corrosion behavior of X65 and 13Cr steels in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> environments with SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> / Y.Hua, R.Jonnalagadda, L.Zhang et al. // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2017. Vol. 64. P. 126-136. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.07.012

21. Cr diffusion coating to improve the corrosion resistance of an ODS steel in super-critical carbon dioxide environment / C.Kim, S.H.Kim, J.-H.Cha et al. // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 374. P. 666-673. DOI: 10.1016/j.surcoa.2019.06.055
22. Cross impact of CO<sub>2</sub> phase and impurities on the corrosion behavior for stainless steel and carbon steel in water-containing dense CO<sub>2</sub> environments / M.Xu, Q.Zhang, Z.Wang et al. // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2018. Vol. 71. P. 194-211. DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.02.011
23. Effect of H<sub>2</sub>S on the Corrosion Behavior of Pipeline Steels in Supercritical and Liquid CO<sub>2</sub> Environments / Y.-S.Chi, S.Hassani, T.N.Vu et al. // Corrosion. 2016. Vol. 72. Iss. 8. P. 999-1009. DOI: 10.5006/2026
24. Hua Y. The effect of O<sub>2</sub> content on the corrosion behaviour of X65 and 5Cr in water-containing supercritical CO<sub>2</sub> environments / Y.Hua, R.Barker, A.Neville // Applied Surface Science. 2015. Vol. 356. P. 499-511. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.116
25. Hua Y. The influence of SO<sub>2</sub> on the tolerable water content to avoid pipeline corrosion during the transportation of supercritical CO<sub>2</sub> / Y.Hua, R.Barker, A.Neville // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2015. Vol. 37. P. 412-423. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.031
26. Ikeda A. Corrosion Behavior of 9 to 25 % Cr Steels in Wet CO<sub>2</sub> Environments / A.Ikeda, S.Mukai, M.Ueda // Corrosion. 1985. Vol. 41. Iss. 4. P. 185-192. DOI: 10.5006/1.3581989
27. Maldal T. CO<sub>2</sub> underground storage for Snøhvit gas field development / T.Maldal, I.M. Tappel // Energy. 2004. Vol. 29. Iss. 9-10. P. 1403-1411. DOI: 10.1016/j.energy.2004.03.074
28. New method for CO<sub>2</sub> corrosion resistance Ni-W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings / G.Cuia, Z.Bi, J.Liu et al. // Ceramics International. 2019. Vol. 45. Iss. 5. P. 6163-6174. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.093
29. Pfennig A. Corrosion behaviour of pipe steels exposed for 2 years to CO<sub>2</sub>-saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany / A.Pfennig, B.Linke, A.Kranzmann // Energy Procedia. 2011. Vol. 4. P. 5122-5129. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.488
30. Risk assessment of CO<sub>2</sub> injection processes and storage in carboniferous formations: a review / M.He, S.Luis, S.Rita, G.Aná et al. // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2011. Vol. 3. Iss. 1. P. 39-56. DOI: 10.3724/SP.J.1235.2011.00039
31. Singer M. Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment // Corrosion. 2017. Vol. 73. Iss. 8. P. 1030-1055. DOI: 10.5006/2222
32. 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O condition / H.Cen, J.Cao, Z.Chen, X.Guo // Applied Surface Science. 2019. Vol. 476. P. 422-434. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.113
33. Vagapov R.K. Corrosion activity of operating conditions for the steel equipment and pipelines in the plants extracting CO<sub>2</sub>-containing gases / R.K.Vagapov, D.N.Zapevalov // Metallurgist. 2021. Vol. 65. P. 50-61. DOI: 10.1007/s11015-021-01132-x
34. Vagapov R.K. Corrosion Processes on Steel Under Conditions of Moisture Condensation and in the Presence of Carbon Dioxide / R.K.Vagapov, K.A.Ibatullin, D.N.Zapevalov // Chemical and Petroleum Engineering. 2020. Vol. 56. P. 673-680. DOI: 10.1007/s10556-020-00825-5
35. Vagapov R. Top-of-line corrosion in the presence of carbon dioxide for gas production facilities // II International Conference «Corrosion in the Oil & Gas Industry», 14-16 December, 2020, St. Petersburg, Russia. E3S Web of Conferences. 2021. Vol. 225. № 01002. DOI: 10.1051/e3sconf/202122501002
36. Wei L. Corrosion of low alloy steel containing 0.5 % chromium in supercritical CO<sub>2</sub>-saturated brine and water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> / L.Wei, K.Gao, Q.Li // Applied Surface Science. 2018. Vol. 440. P. 524-534. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.181
37. Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: A literature review / Y.-S.Chi, D.Young, S. Nešić, L.G.S.Gray // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2013. Vol. 16. Supplement 1. P. S70-S77. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.12.028
38. Yaro A.S. Effect of CO<sub>2</sub> corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water / A.S.Yaro, K.R.Abdul-Khalik, A.A.Khadom // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2015. Vol. 38. P. 24-38. DOI: 10.1016/j.jlp.2015.08.003
39. Zapevalov D. Aspects of protection against carbon dioxide corrosion of gas production facilities / D.Zapevalov, R.Vagapov // I International Conference «Corrosion in the Oil and Gas Industry», 22-24 May, 2019, St. Petersburg, Russia. E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 121. № 02013. DOI: 10.1051/e3sconf/201912102013
40. Zapevalov D. Possibilities and limitations of the organization of anticorrosion protection at gas production facilities / D.Zapevalov, R.Vagapov // II International Conference «Corrosion in the Oil & Gas Industry», 14-16 December, 2020, St. Petersburg, Russia. E3S Web of Conferences. 2021. Vol. 225. № 03002. DOI: 10.1051/e3sconf/202122503002

**Авторы:** Р.Р.Кантюков, канд. техн. наук, заместитель генерального директора, vniigaz@vniigaz.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3339-4774> (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская обл., Россия), Д.Н.Запевалов, канд. техн. наук, начальник Корпоративного научно-технического центра, D\_Zapevalov@vniigaz.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2867-1995> (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская обл., Россия), Р.К.Вагапов, канд. хим. наук, начальник лаборатории, R\_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8467-4103> (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская обл., Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 15.04.2021.

Статья принята к публикации 27.07.2021.