

УДК 620.194.23

М. Мазур¹, канд. фіз.-мат. наук; Л. Побережний¹, докт. техн. наук;
Л. Побережна²

¹Івано-Франківський національний університет нафти і газу,

²Івано-Франківський національний медичний університет

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВНУТРІШНЬОТРУБНОЇ КОРОЗІЇ ТРУБОПРОВОДІВ ПІД ДІЄЮ ГАЗОГІДРАТІВ

Резюме. У процесі транспортування газу промисловими та морськими трубопроводами можливе утворення газових гідратів. Сформовані гідрати можуть закупорювати трубопроводи, підводні лінії транспортування, а у випадку газового викиду під час буріння гідрати можуть утворюватися в стояку свердловини в противикидному превентері й на штуцерній лінії. Розроблено емпіричну модель швидкості корозії, де газовий гідрат розглянуто в якості кородуючого агента. В моделі розглянуто трубопроводи з вуглецевої сталі, по яких транспортується природний газ під різними значеннями температури рН, фугитивності та дотичного напруження стінок. Модель базується на принципах турбулентного потоку, закритої системи та умовах однорідної (гомогенної) фази. При створенні цієї моделі особливу увагу приділено термодинамічним властивостям складу газу. Ця модель є прогнозуючою за своєю сутністю, оскільки з її допомогою можна спрогнозувати залишковий ресурс трубопроводу.

Оцінено вплив тиску, температури та дотичних напружень у стінці труби на швидкість корозійних процесів і показано, що при найнесприятливіших умовах швидкість корозії під дією газогідратів може досягати 174 мм/рік (0,48 мм/день), що спричиняє додаткові експлуатаційні ризики.

Ключові слова: внутрішньотрубна корозія, газогідрати, моделювання корозійних процесів, залишковий ресурс.

M. Mazur, L. Poberezhny, L. Poberezhna

MATHEMATICAL MODELLING OF IN-TUBE CORROSION UNDER GAS HYDRATE

Summary. Hydrate formation along a long natural gas pipeline has been established as a potential initiator of different types of internal corrosion along the pipe-length based on the formation stage and point. An empirical model on natural gas corrosion rate with gas hydrate as the corroding agent has been developed. The model considered carbon steel pipelines (with iron as alloyed metal) conveying natural gas at different temperatures, pHs, fugacities and wall shear stresses and is based on turbulent flow ($Re > 2300$), closed system and homogenous phase conditions. The model adequately predicted the pipe's shelf-life due to corrosion initiated through hydrate formed within a pipeline transporting natural gas at deepwater location and its effectiveness is confirmed by the ability of its plotted trends which agree with the available literature. The resulting corrosion rates from this model are increased with temperature, pressure and wall shear stress. This is in agreement with the available mathematical and experimental reports, which testify the reliability of this predictive model. The resulting corrosion rate from hydrates could be as high as 174mm/yr (0,48mm/day). This is extremely dangerous level with that compared with the industry's standard to operate below 2mm/yr. At this rate, a pipeline would be subjected to full bore rupture within some days if corrective actions are not quickly taken. This extreme increase in corrosion rate will negatively impact operation by reducing the pipe-shelf life as well as the pipe's integrity. Also, increase in operating pressure increases the hydrate formation temperature. This increase in temperature will have secondary effects because of its influence on the solubility of the corroding agent(s). Since CO₂ as the corroding agent for this study is very soluble in the formation water, any change in temperature will have result in other factors influencing the corrosion rate.

Since the parameters needed for the model depend on various operating conditions and often change with distance within the pipe-length, the model could be thought of as being a point corrosion rate model. Nonetheless, since the model makes use of some physical data such as temperature and pressure, other parameters such as concentration, composition e.t.c. could be assumed to be constant over a few kilometers to reduce the iteration of measurement. This assumption could be costly.

Key words: in-tube corrosion, gas hydrates, corrosion processes modelling, remaining resource.

Постановка проблеми. У процесі транспортування газу промисловими та морськими трубопроводами можливе утворення газових гідратів. Сформовані гідрати можуть закупорювати трубопроводи, підводні лінії транспортування, а у випадку газового викиду під час буріння гідрати можуть утворюватися в стояку свердловини в противикидному превентері й на штуцерній лінії. Це спричинить часткову або повну закупорку внутрішньої частини газопроводу. Якщо її швидко не видалити, то це призведе до зростання тиску всередині труби і до можливої аварії, в результаті чого можуть виникнути різні економічні та екологічні проблеми й серйозні ризики для безпеки обслуговуючого персоналу та устаткування. Економічні проблеми, що виникають через газові гідрати, обходяться газовій промисловості в мільярди доларів щорічно. Дотепер значні експлуатаційні витрати в сотні мільйонів доларів США йдуть на профілактику утворення гідратів, а половина з них – на сповільнення їх утворення. Водночас на подібні заходи в морі додатково витрачається близько 1 млн. дол. США на мильо ізоляції підводних трубопроводів з метою запобігання утворення гідратів. Однак усі наявні дослідження утворення газогідратів в основному зосереджені на їх здатності закупорювати труби по всій довжині, а здатність викликати (ініціювати) корозію практично не досліджена [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для зведення до мінімуму ризиків корозії газопроводів вчені пропонували різні методи. Вони поділяються на превентивні та виправні (коригуючі). Багато з них використовуються в даний час, а деякі вдосконалюються. Однією з коригуючих технологій є використання датчиків електричного опору для реєстрації даних миттєвої швидкості корозії [2]. Отримані дані служать вихідними для комп'ютерного встановлення точної швидкості корозії. Цей метод дозволяє проводити безперервний контроль без багаторазових проб рідини, що транспортується. Однак датчик з часом засмічується і може не виявити точкової корозії [3]. Також для цього методу властивий повільний час реакції, що спричиняє необхідність отримувати баланс між чутливістю та тривалістю терміну служби датчика.

Прогнозуюча модель належить до категорії превентивних заходів. Вона може спрогнозувати вірогідний термін служби труби для промислового використання при плануванні часу заміни. Як корозія CO₂ (вуглекислотна корозія), так і корозія H₂S (сірководнева корозія) є головними проблемами при застосуванні вуглецевої та низьколегованої сталі, які все ще залишаються основними матеріалами при будівництві трубопроводів, оскільки поєднують в собі такі якості, як економічність, наявність та міцність [4]. На практиці локалізована корозія є найнебезпечнішою з усіх та може призводити до серйозних аварій. Тому саме її було б дуже важливо спрогнозувати. За своїм характером локалізована корозія металів є стохастичною [5,6] та пов'язана з двома стохастичними процесами: руйнуванням пасивної плівки та репасивацією відкритої зони [7,8]. При вивченні локалізованої корозії застосовується стохастичний підхід. Гуналтум (1996) запропонував прогнозуючу модель локалізованої корозії, в якій застосовується коефіцієнт турбулентності до швидкості загальної корозії. Потік розглядається в якості головного параметра, який активізує локалізований корозійний вплив. Шмітт (2000) розробив стохастичну (ймовірну) модель для прогнозування локалізованої корозії, яка спричиняється дією потоку. Добре відомо, що існують, серед інших, такі зовнішні чинники, як рН, температура, парціальний тиск кородуючої речовини, які спричиняють швидку, локалізовану корозію вуглецевої сталі. Тому при розробленні прогнозуючої моделі все це необхідно взяти до уваги.

Ван Ханнік (1996) розробив двовимірний (2-D) стохастичний алгоритм для моделювання морфології локалізованого впливу (1). Алгоритм побудовано на припущенні, що морфологія корозійного впливу залежить від балансу двох процесів: корозії (призводить до втрати металу) та осадження (що призводить до захисту металу).

Цей баланс було представлено в кількісній формі використанням єдиного параметра: здатності утворювати відкладення (осад) (ST):

$$ST = \frac{R_{FeCO_3}}{Vcr} \quad (1)$$

де R_{FeCO_3} – швидкість утворення осаду ферум карбонату (мм/рік); VCR – швидкість корозії (мм/рік).

Однак сильна сторона цієї моделі (робота лише з одним параметром ST) водночас є її слабкістю, оскільки значення ST не є прямим. ST залежить від швидкості утворення осаду та швидкості корозії, які, в свою чергу, теж важко спрогнозувати, оскільки вони залежать від багатьох інших факторів, включно з хімією води, складом сталі, електрохімією поверхні та переміщенням різних часток у розчині.

Несік (2004) вніс зміни до моделі ван Ханніка (1996) для можливості моделювання ширшого спектра морфології локалізованої корозії. Двовимірний алгоритм із застосуванням ST в якості єдиного параметра був прив'язаний до одновимірної механістичної моделі CO₂ корозії таким чином, щоб морфологію локалізованого впливу можна було спрогнозувати як функцію первісних параметрів, таких, як температура, рН, парціальний тиск CO₂, швидкість тощо. Модель, в якій розглядалася рівномірна корозія, було розширено з поверхні сталі через пори поверхневої плівки та примежового шару переносу маси до турбулентності розчину. Концентрацію кожного виду було виражено рівнянням балансу маси (2). Рівняння моделі мало вигляд

$$\frac{\partial(\varepsilon C_j)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon^{1,5} D_j^{eff} \frac{\partial C_j}{\partial x}) + \varepsilon R_j, \quad (2)$$

де $\frac{\partial(\varepsilon C_j)}{\partial t}$ час накопичення; $\frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon^{1,5} D_j^{eff} \frac{\partial C_j}{\partial x})$ – результуючий потік; εR_j – вихід або нагромадження продуктів у результаті хімічної реакції; C_j – концентрація речовини j (кмоль/м³), ε – пористість плівки; D_j^{eff} – ефективний коефіцієнт дифузії речовини j , R_j – вихід або нагромадження речовини j -го сорту в результаті всіх хімічних реакцій, в яких конкретно бере участь (кмоль·м⁻³·с⁻¹); t – час (с); x – просторова координата (м).

Базуючись на результатах такого моделювання, можна було припустити, що нецілісні захисні плівки є основною причиною зародження та локалізації корозійних уражень. Недоліком даної моделі було нехтування електрокінетичним компонентом у рівнянні переносу. Припущення про те, що його вплив на сумарний потік буде незначним через кумулятивний вплив різних частинок, може бути важливим. Також турбулентну конвенцію було замінено на турбулентну дифузію, оскільки першу було складно виявити в турбулентному потоці. Це, однак, вплинуло на кінцевий результат моделі.

Сонг (2007) розробив модель корозії для прогнозування експлуатаційного ресурсу структури залізобетону. Модель корозії складалася з моделі проникнення (пенетрації) хлориду (3) для оцінювання ініціації процесу корозії, модель електрохімічної корозії (4) та моделі кисневої дифузії для оцінювання швидкості й накопиченої кількості продуктів корозії (5).

$$\alpha_i \frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} + div J_{Cl} + Q_{Cl} = 0, \quad (3)$$

де α_i – питома потужність; C_{Cl} – кількість або концентрація іонів хлору; J_{Cl} – дифузійний потік хлорид-іонів; Q_{Cl} – час витоку; t – час.

$$R_{Corr} = \phi S \frac{M_{Fe} i_{corr}}{Z_{Fe} F} (\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}), \quad (4)$$

де ϕ – пористість середовища; M_{Fe} – молекулярна маса заліза; i_{corr} – густина струму корозії, Z_{Fe} – заряд йона Феруму; F – число Фарадея.

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi [(1-S) \rho_{gO_2} + S \rho_{dO_2}] \} + \text{div} J_{O_2} - Q_{O_2} = 0, \quad (5)$$

де ϕ – пористість середовища; S – ступінь насичення пористого середовища; ρ_{gO_2} – густина розчиненого O_2 в підтоварній воді ($\text{кг}/\text{м}^3$), ρ_{dO_2} – густина газоподібного O_2 ($\text{кг}/\text{м}^3$), J_{O_2} – повний потік розчиненого і газоподібного O_2 ($\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$), Q_{O_2} – потік, який визначає рівень споживання за рахунок корозії і t – час (с).

Розвиток моделей корозійних пошкоджень є ще одним цікавим аспектом у галузі наукових досліджень корозії. Це спричинено тим фактом, що якість будь-якого аналізу руйнування чи експлуатаційної надійності залежить, великою мірою, від моделі корозії. У різні роки запропоновано лінійну та білінійну моделі для корозійного пошкодження, які вважалися придатними для проектування. Пізніше була розроблена стаціонарна трилінійна модель зі ще однією степеневою функцією. Сорс та Гарбатов запропонували нелінійну модель, яка описувала зростання корозійного пошкодження в трьох фазах: зносостійкість покриття, перехід до візуально очевидної корозії з експоненціальним зростанням, розвиток та вирівнювання такої корозії. Квін та Куї припускали, що швидкість корозії визначається прирівнюванням об'єму точкової корозії до рівномірної корозії. Модель корозії Паїку також розділяла характер корозії на три фази. В моделі Іванова припускалося, що перехідна фаза нелінійного зменшення товщини збільшується з часом у вигляді лінійної залежності (співвідношення). Ванг зібрав велику базу даних вимірів товщини, щоб встановити співвідношення регресії корозійного пошкодження як функції часу, що надає цінність зібраним даним. Гарбатов у подальшому використав модель Сорса та Гарбатова (1999) для даних Ванга (2003) та виявив, що нелінійна модель дуже добре відображає дані. Хоча всі моделі, згадані вище, розглядають стійкість ізоляційного покриття, чи, в ширшому сенсі, час для ініціації та розвитку процесу корозії, в усіх них час розглядається в якості єдиного параметра й визначено різні фази корозії. Але в жодній з них не брався до уваги вплив факторів навколишнього середовища.

Для вдосконалення цих моделей, Сорс (2005) вивчив вплив різних факторів навколишнього середовища, які були визначені Мелчерсом, на характери корозії сталеві плити, яка повністю занурена в солону воду. Вони запропонували нову модель корозії, що базується на нелінійній функції, що залежить від часу. В цій моделі було враховано впливи різних факторів навколишнього середовища включно з солоністю, температурою, розчиненням киснем, рН та швидкістю потоку. Ця модель є кращою за інші, оскільки замість середніх даних лише про корозійне пошкодження вона надає інформацію про те, як корозія змінювалася під впливом зовнішніх факторів. Однак ця модель була надто громіздкою для обчислення.

Жодна з представлених моделей не фокусувалася на розробленні моделі з урахуванням взаємозв'язку гідрату й корозії. Фактично, літературні джерела, де б

розглядалася можливість гідратових грудок запускати процес розвитку корозії в трубопроводах природного газу, були відсутні.

Мета роботи – розроблення емпіричної моделі розрахунку швидкості корозії де газовий гідрат розглядається в якості кородуючого агенту. В моделі розглядалися трубопроводи з вуглецевої сталі, по яких транспортується природний газ при різних показниках температури рН, фугітивності та дотичних напружень.

Таблиця 1

Склад газу морських газових родовищ

Table 1

The composition of marine gas gas fields

Компонент	Газ північно-західного шельфу (моль %)	Газ, Тиморське море (моль %)
Метан	84 120	79 543
Етан	4 282	8 137
Пропан	1 733	1 746
Ізобутан	0 345	0 158
н-бутан	0 532	0 133
Ізопентан	0 213	0 023
н-пентан	0 193	0 012
н-гексан	0 132	0
Двоокис вуглецю	2 513	6 146
Азот	5 938	4 102

За робочих умов $5^{\circ}\text{C} \leq T \leq 15^{\circ}\text{C}$ пропонується таке рівняння швидкості корозії:

$$C_{\text{н}} = K_T \cdot f_T^{0.36} \cdot \left(\frac{S}{19}\right)^{0.146+0.0324(\log f_T)} \cdot f(\text{pH})_T, \quad (6)$$

де K_T – константа швидкості корозії при різних температурах, яка наведена в табл.2.

Таблиця 2

Константа швидкості корозії при різних температурах

Table 2

Corrosion rate constant at different temperatures

Температура ($^{\circ}\text{C}$)	K_T
5	0,42
15	1,59
20	4 762
40	8 927
60	10 695
80	9 949
90	6 250
120	7 770

Модель базується на принципах турбулентного потоку, закритої системи та умовах однорідної (гомогенної) фази. При створенні цієї моделі особливу увагу приділено термодинамічним властивостям складу газу. Ця модель є прогнозуючою за своєю сутністю, оскільки за її допомогою можна спрогнозувати залишковий ресурс трубопроводу.

Розглянуто модель швидкості внутрішньої корозії, що виникла в результаті гідратуутворення в підводному сегменті трубопроводу природного газу. Розроблена модель базується на стандарті NORSOK [9] та застосуванні термодинамічних властивостей можливого складу гідрату. Склад гідрату є таким: 90% решітки гідрату складає вода, 10% – інші компоненти. Іншим компонентом у даній роботі є природний газ зі складом, який використовувався в лабораторії (табл.1).

З лабораторних досліджень, під час яких використовувався спеціально підготовлений склад природного газу (20% CO₂), стало очевидним, що діапазон температури утворення гідрату складає 10–18°C при діапазоні робочого тиску 5 МПа (50 бар) – 15 МПа (150 бар).

Розрахунок рН. Показник рН у межах діапазону робочої температури розраховуємо за рівнянням (7) для діапазону значень $3.5 \leq \text{pH} \leq 4.6$ або за рівнянням (8) для $4.6 \leq \text{pH} \leq 6.5$.

$$f(\text{pH})_T = 2.0676 - (0.2309 \cdot \text{pH}) \quad (7)$$

$$f(\text{pH})_T = 4.986 - (0.191 \cdot \text{pH}) \cdot (0.0708 \cdot \text{pH}^2) \quad (8)$$

Розрахунок дотичних напружень у стінці труби (S). Дотичне напруження в стінці труби – це параметр, який береться до уваги при моделюванні швидкості корозії. Високе дотичне напруження стінок може спричинити розвиток глибоких виразкових корозійних уражень, так звану mesa-корозію [10]. Дотичне напруження стінок є функцією коефіцієнта тертя при певній температурі (f_T), густині суміші (ρ_m) та наведеної швидкості (U_m). Воно подається за стандартом NORSOK як

$$S = 0.5 \cdot \rho_m \cdot f_T \cdot U_m, \quad (9)$$

де

$$f_T = 0.001375 \left[1 + \left(20000 \frac{k}{D} + 10^6 \frac{\mu_m}{\rho_m U_m D} \right)^{0.33} \right]. \quad (10)$$

Густина суміші, швидкість суміші та в'язкість суміші розраховуються таким чином:

$$\rho_m = \Sigma \rho_m = \Sigma (\rho_L \lambda + \rho_G (1 - \lambda)); \quad (11)$$

$$U_m = \Sigma U_m = \Sigma (U_L^S + U_G^S); \quad (12)$$

$$\mu_m = \Sigma \mu_m = \Sigma (\mu_L \lambda + \mu_G (1 - \lambda)), \quad (13)$$

де

$$\lambda = \frac{Q_L}{Q_L + Q_G} \quad (14)$$

Окрім молекули води, кожна інша молекула в гідраті є газоподібною. Однак за умови високого тиску більше не можна розглядати ситуацію ідеального газу, оскільки парціальний тиск газу необхідно помножити на його константу леткості. Загальне рівняння леткості гідрату, що складається з багатьох компонентів, можна виразити, як це показано в рівнянні (15),

$$f = \sum f_i = \sum (a \cdot P_i) \quad (15)$$

Коефіцієнт леткості як функція температури та тиску наведено Ваардом (1991) як (16) для тиску менше 250 бар та (17) – для тиску понад 250 бар

$$a = 10^{P \cdot \left(0.0031 - \frac{1.4}{T}\right)}; \quad (16)$$

$$a = 10^{2.5 \cdot \left(0.0031 - \frac{1.4}{T}\right)}. \quad (17)$$

Оскільки a є постійною для системи, тоді

$$f = \sum f_i = a \cdot \sum (P_i). \quad (18)$$

Однак для цього дослідження застосовано рівняння (16), оскільки більшість операцій у трубопроводі виконуються під тиском нижче 250 бар. До того ж, гідрати здатні утворюватись навіть при тиску 28 бар.

Імітаційне моделювання. Склад природного газу, який використовувався для даного дослідження, наведено в табл.3а. Для розроблення моделі із застосуванням гідратоутворення, припускалося, що гідрат містить 90% води. Саме ці дані використовувалися при обчисленні в табл.3б.

Таблиця 3
Склад гідрату, який був використаний у дослідженні

Used in the study hydrate compounds

Table 3

Компонент	Компонент природного газу (моль%) а	Компонент гідрату (моль%) б
CH ₄	70,90	7 090
C ₂ H ₆	5,00	0 500
C ₃ H ₈	3,00	0 300
n-C ₄ H ₁₀	0,94	0 094
n-C ₅ H ₁₂	0,10	0 010
N ₂	0,06	0 006
CO ₂	20	2 000
H ₂ O (l)	–	90 000

Розрахунок фугітивності рідини. Фугітивність рідини розраховував Сміт (2008) як

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{\Delta G}{RT} \quad (19)$$

Для багатоконпонентного потоку

$$\ln \frac{f_i}{P_i} = \frac{\Delta G_i}{RT}. \quad (19a)$$

Перестановка цього дає

$$f = \Sigma \left(P_i \cdot e^{\left(\frac{\Delta G_i}{RT} \right)} \right). \quad (19b)$$

Вільна енергія Гіббса компонента є характеристикою стану, яка виражається як

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i, \quad (20)$$

де зміна ентальпії кожного компонента (ΔH_i) дається як

$$\Delta H_i = \int_{T_0}^T C_{pi} dT, \quad (21)$$

а зміна ентропії кожного компонента відповідно

$$\Delta S_i / R = \int_{T_0}^T C_{pi} / R dT - \ln P_i / P_0. \quad (22)$$

Рівняння 20–22 є повністю незалежними від процесу, що спричиняє зміну стану, однак залежать від температури таким чином:

$$\frac{C_{pi}}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2}. \quad (23)$$

З термодинамічної точки зору, залежність (23) дозволяє об'єднати рівняння (21) та (22) для отримання спрощених рівнянь для зміни ентальпії та зміни ентропії.

A, B, C і D є характеристиками конкретної рідини і постійних значень для конкретної рідини незалежно від умов експлуатації. C, або D дорівнює нулю залежно від рідини; $\frac{C_{pi}}{R}$ – безрозмірна величина, таким чином, одиниця C_p в основному залежить від одиниці вибору R.

$$\Delta H_i / R = A_i T_0 (\tau - 1) + \frac{B_i}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C_i}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D_i}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (24)$$

$$\Delta S_i / R = A_i \ln \tau + \left[B_i T_0 + C_i T_0^2 + \frac{D_i}{\tau^2 T_0^2} \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) - \ln \frac{P_i}{P_0}, \quad (25)$$

де

$$\tau = \frac{T}{T_0} \quad (26)$$

A, B, C та D є характеристиками певної рідини та постійними значеннями для певної рідини незалежно від робочих умов і наведені в табл.4.

Таблиця 4

Термодинамічні константи компонентів природного газу

Table 4

Thermodynamic constants of natural gas components

Компонент	A	B (10 ³)	C (10 ⁶)	D (10 ⁻⁵)
CH ₄	1 702	9 081	-2 164	0 000
C ₂ H ₆	1 131	19 225	-5 561	0 000
C ₃ H ₈	1 213	28 785	-8 824	0 000
n-C ₄ H ₁₀	1 935	36 915	-11 402	0 000
n-C ₅ H ₁₂	2 464	45 351	-14 111	0 000
N ₂	4 982	1 195	0 000	-0 792
CO ₂	5 457	1 045	0 000	-1 157
H ₂ O (l)	8 712	1 250	0 000	-0 180

Крім того, коефіцієнт стиснення для кожного компонента, Z_i , можна обчислити за допомогою кореляційного аналізу, для другого віріального коефіцієнта

$$Z_i = Z_i^0 + w_i Z_i', \quad (27)$$

де

$$Z_i' = f(T_{ri}, P_{ri}); \quad (28)$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}; \quad (29)$$

$$P_{ri} = \frac{P}{P_{ci}}. \quad (30)$$

З термодинамічної точки зору для багатоконпонентної системи

$$Z_i^0 = 1 + B_i^0 \frac{P_{ri}}{T_{ri}}; \quad (31)$$

$$Z_i' = B_i' \frac{P_{ri}}{T_{ri}}, \quad (32),$$

де

$$B_i^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}}; \quad (33)$$

$$B_i' = 0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}}. \quad (34)$$

Підставивши (31–34) у рівняння (27), отримаємо:

$$Z_i = 1 + \left(0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \right) \frac{P_{ri}}{T_{ri}} + w_i \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \right) \frac{P_{ri}}{T_{ri}}. \quad (35)$$

Отже,

$$Z = \sum Z_i = \sum \left[1 + \left(0.083 - \frac{0.422}{T_{ri}^{1.6}} \right) \frac{P_{ri}}{T_{ri}} + w_i \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{ri}^{4.2}} \right) \frac{P_{ri}}{T_{ri}} \right]. \quad (36)$$

Необхідні дані для компонентів w_i, T_{ci}, P_{ci} гідрату наведено в табл.5.

Таблиця 5

Відповідні значення для компонентів гідрату

Table 5

Coefficient values for hydrate components

Компонент	w	T_c (K)	P_c (бар)
CH ₄	0 012	190,60	45,99
C ₂ H ₆	0 100	305,3	48,72
C ₃ H ₈	0 152	369,8	42,48
n-C ₄ H ₁₀	0 200	425,1	37,96
n-C ₅ H ₁₂	0 252	469,7	33,70
N ₂	0 038	126,2	34,00
CO ₂	0 224	304,2	73,83
H ₂ O (l)	0 345	647,1	220,55

Супутня вода в гідраті вважається такою, що не стискається, тому наведена швидкість рідини наведена як

$$U_L^s = \frac{Q_L}{A}. \quad (37)$$

Наведена швидкість газу виражається як

$$U_G^s = \left(\frac{Q_L}{A} \right) Z \left(\frac{T}{T_{std}} \right). \quad (38)$$

Якщо $0^\circ\text{C} \leq T \leq 20^\circ\text{C}$

$$\mu_w = 10 \left(\frac{1301}{998.333 + 8.1855(T - 20) + 0.00585(T - 20)^2} \right) - 1.30233 * 10^{-3} \quad (39)$$

Для випадку $20^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$

$$\mu_w = 1.002 \left(10^{\left(\frac{1.3272(T-20) - 0.001053(T-20)^2}{(T+105)} \right)} * 10^{-3} \right) \quad (40)$$

Однак у даному дослідженні розглядалося рівняння (39), оскільки діапазон температур, який використовувався знаходиться в цих межах. До того ж, оскільки основною рідиною в гідраті є вода, а решта компонентів, які можуть перетворитися на рідину в межах цього температурного діапазону при дуже високому тиску є нескінченно малими, то $\mu_L = \mu_w$.

В'язкість розраховували за формулою

$$\mu_G = \mu_0 \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T_0 + S}{T + S} \right] \quad (41)$$

Інший набір даних, що використовувалися для оцінювання характеристик моделі наведено в табл.6.

Таблиця 6

Інші параметри, використані для тестового моделювання

Table 6

Parameters used for test simulation

Параметр	Значення
Робоча температура, T (°C)	5, 6, 7, 8,, 13, 14, 15
Робочий тиск (МПа)	5, 7, 9, 11... 21, 23, 25
Атмосферний тиск (КПа)	101,33
Типова швидкість рідини в трубопроводах (м ³ /день)	100
Типова швидкість газу в трубопроводах (м ³ /день)	10200
Діапазон рН	3.5 – 6.5
D, діаметр труби (в дюймах)	12, 18, 24, 30, 36, 42, 48
K, шорсткість труби (м)	50·10 ⁻⁶

Результати й обговорення. Отримані результати, загалом, збігаються з результатами, отриманими за допомогою інших прогнозуючих моделей.

Вплив дотичного напруження стінок та температури на швидкість корозії, згідно з прогнозом моделі при тиску 100 бар та рН 5.0 наведено на рис.1. Як бачимо з рисунка, швидкість корозії збільшується з температурою. Це повністю узгоджується з різноманітними експериментальними та прогнозуючими моделями. Це можна пов'язати з вторинним впливом температури на розчинність кородуючої речовини, що є найтипівішим фактором впливу на корозію. Дослідження показали, що зміна робочої температури спричинить вплив на багато інших факторів, які, в свою чергу, впливають на швидкість корозії.

З рисунка бачимо, що в діапазоні досліджуваної температури гідратуутворення та тиску 100 бар мінімальна швидкість корозії для трубопроводу складає приблизно 175 мм/рік (0,48 мм/день), дотичне напруження стінок також збільшується з високою швидкістю. Цей факт викликає занепокоєння, оскільки при такому значенні швидкості трубопровід може постраждати вже за кілька тижнів через те, що він використовується безперервно. Це відбувається тому, що грудки гідрату збільшуватимуться у розмірі. Це призведе до розвитку точкової та щілинної корозії.

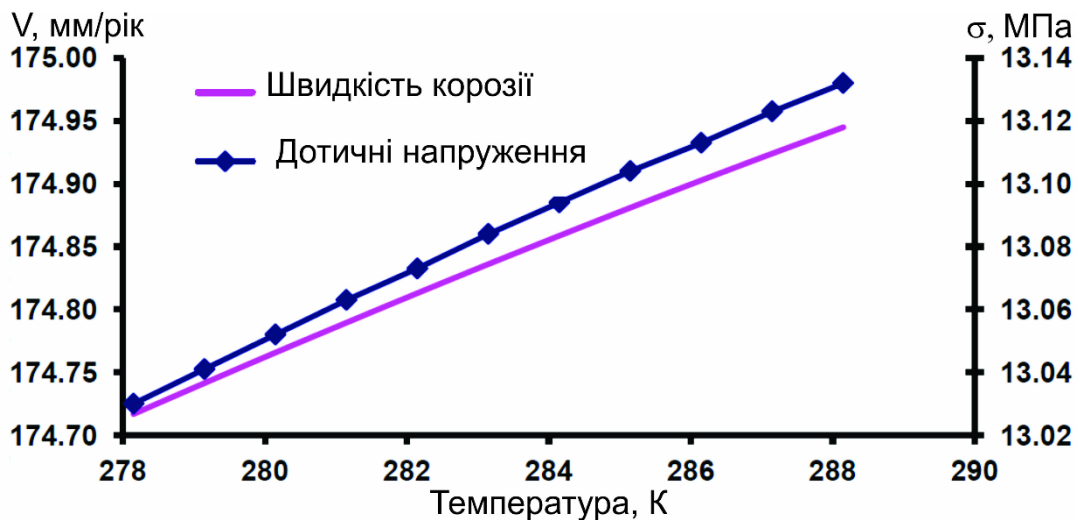


Рисунок 1. Вплив температури на величинудотичних напружень та швидкості корозії при рН = 5,0 і 100 бар

Figure 1. Influence of temperature on wall shears tress and corrosion rate at pH=5,0 and 100 bar

Також дані на рисунку узгоджуються з даними про те, що швидкість корозії збільшується з дотичним напруженням у стінці труби. Залишкове напруження виникає при деформації під час виробництва, при нерівномірному охолодженні після високої температури та від внутрішньої структурної зміни (зміни об'єму). Просторові (геометричні) зміни та інші перешкоди в потоці також спричиняють підвищення дотичного напруження. Різні режими потоку та перешкоди можуть викликати коливання дотичного напруження в точках, де піки дотичного напруження можуть бути значно вищими за середнє дотичне напруження. Загалом залишкові внутрішні напруження в трубі чи прикладені зовнішні напруження прискорюють розвиток корозійних процесів.

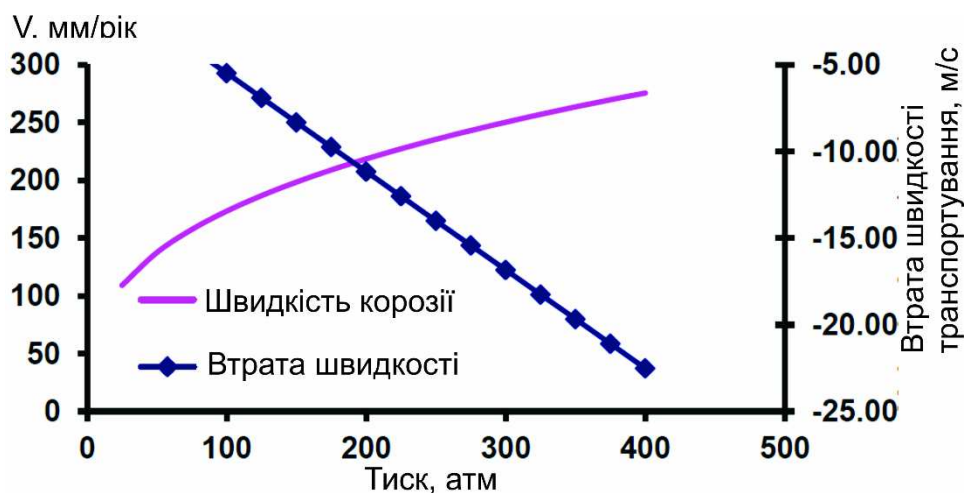


Рисунок 2. Зміна швидкості корозії та транспортування продукту при 15°C і pH = 5,0

Figure 2. Corrosion rate change and product transporting at 15°C and pH = 5,0

При підвищенні робочого тиску швидкість ерозійної корозії збільшується, з одночасним збільшенням втрати швидкості транспортування (рис.2). Отримане значення співвідношення тиску та швидкості корозії є достовірним з огляду на термодинамічні властивості гідратуутворення. Збільшення робочого тиску призводить до збільшення швидкості в трубопроводі, що, в свою чергу, збільшує перемішування в рідині, яка транспортується. Це сприяє гідратуутворенню через турбулентність.

На звуженні відбувається перепад температури під дією ефекту Джоуля-Томпсона (розширення газу при його охолодженні). Як наслідок, відбувається гідратуутворення. Наявність зварних точок (патрубків, трійників тощо), бруду, лусок, щілин та піщинок також сприяють утворенню зародків, а незв'язана вода виступає в ролі посилюючого агента, оскільки область контакту газу та води є гарною точкою утворення зародків гідратів. З часом, утворені гідрати збільшуються кількісно та у розмірі через їх скупчення (агломерацію) всередині трубопроводу. Це стає причиною зменшення ефективного перерізу труби і призводить до втрати швидкості. В кінцевому підсумку це призводить до блокування гілки, росту тиску та розриву трубопроводу.

Висновки. Запропонована модель дає змогу прогнозування корозійних процесів на підводних газоопроводах з урахуванням гідратуутворення. Її ефективність підтверджено порівнянням з існуючими даними в літературних джерелах.

Проведено оцінювання впливу тиску, температури та дотичних напружень у стінці труби на швидкість корозійних процесів і показано, що при найнесприятливіших умовах швидкість корозії під дією газогідратів може сягати 174 мм/рік (0,48 мм/день). Цей показник викликає занепокоєння з огляду на те, що для промисловості показник не має перевищувати 2 мм/рік. При такому показникові підводний трубопровід зазнав би повного внутрішнього розриву за кілька днів за відсутності негайних ремонтних заходів. Різне підвищення швидкості корозії негативно вплине на роботу трубопроводу, знижуючи експлуатаційний ресурс трубопроводу та його цілісність.

Збільшення робочого тиску підвищує температуру гідратуутворення, але водночас призводить до збільшення швидкості ерозійної корозії, а також до втрати швидкості транспортування.

Необхідно продовжити роботу з удосконалення моделі з урахуванням інших робочих умов, характерних для промислових трубопроводів, зокрема врахувати наявність інгібіторів корозії.

Conclusions. The model makes possible to predict corrosion processes at deep-water pipelines taking into account hydrate forming. Its effectiveness is confirmed by the available data in literature. Estimation of the impact of pressure, temperature and wall shear stress has been carried out. The resulting corrosion rate from hydrates could be as high as 174mm/yr (0,48mm/day). At this rate, a pipeline would be subjected to full bore rupture within some days if corrective actions are not quickly eliminated. This extreme increase in corrosion rate will negatively impact operation by reducing the pipe-shelf life.

The increase in operating pressure increases the erosion-corrosion rate as well as the velocity loss along the pipeline system. Finally, further work should be done on improving this model to accommodate other operating conditions experienced during the gas transport operation.

Список використаної літератури

1. Мазур, М.П. Особливості корозії промислових трубопроводів під впливом газогідратів [Текст] / М.П. Мазур, Л.Я. Побережний // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2013. – С.167–173.
2. Obanijesu, E.O., Pareek, V., Gubner, R and Tade, M.O. Hydrate Formation and its Influence on Natural Gas Pipeline Internal Corrosion Rate, NAFTA Journal, Year 62, №5–6. – Pp.164–173.
3. Saravanan, K., Kumar, K. and Palaniswamy, N. Corrosions, Condition Monitoring and Rehabilitation of Concrete Structures, Corrosion Reviews, Vol. 27, Iss. Supplement. – Pp.213–286.
4. Pickthall, T., Rivera, M., McConnell, M. and Vezis, R. Corrosion Monitoring Equipment, A Review of Application and Technique, Paper 11280, Corrosion 2011 Conference and Expo, Houston, Texas, March 13–17. – Pp.1–16.
5. Xiao, Y. and Nesic, S. A Stochastic Prediction Model of Localized CO₂ Corrosion, CORROSION, Paper №05057, NACE, Houston, Texas. – Pp.1–12.
6. di Caprio, D., Vautrin-UI, C., Stafiej, J., Saunier, J., Chaussé, A., Féron, D. and Badiali, J.P. Morphology of Corroded Surfaces: Contribution of Cellular Automaton Modelling, Corrosion Science, Vol. 53, Iss. 1. – Pp.418–425.
7. Caley, F., Velazquez, J.C., Valor, A. and Hallen, J.M. (2009) Markov Chain Modelling of Pitting Corrosion in Underground Pipelines, Corrosion Science, Vol. 51, Iss. 9. – Pp.2197–2207.
8. Estupinan-Lopez, F.H. Almeraya-Calderon, F., Bautista Margulis, R.G., Zamora, M.A.B., Martínez-Villafane1, A., Ch., J.U. and Gaona-Tiburcio, C. Transient Analysis of Electrochemical Noise for 316 and Duplex 2205 Stainless Steels under Pitting Corrosion, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 6. – Pp.1785–1796.
9. NORSOK STANDARD (2005), CO₂ Corrosion Rate Calculation Model., Norwegian Technological Standards Institute, Oscarsgt. 20, Majorstural, NORWAY.
10. Nyborg, R. CO₂ Corrosion Models for Oil and Gas Production Systems., Corrosion 2010 Conference & Expo, NACE International, San Antonio, TX, March 14–18, Paper No. 10371. – Pp.1–20.

Отримано 09.11.2014