

Література.

1. В.І. Похмурський, М.С. Хома Корозійна втома металів та сплавів. – Львів. – Сполом. – 2008. – 300с.
2. Бабей Ю.И., Слободян З.В., Семенишин Д.И. Влияние соединений переходных металлов с бензотриазолом на коррозию и коррозионно-усталостное разрушение среднеуглеродистой хромистой стали. – Защита металлов. – 1983. – №4. С.617–620.
3. Слободян З.В., Маглатюк Л.А., Купович Р.Б., Хабурський Я.М. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – № 5. – С. 58–66.
4. Хабурський Я.М. Протикорозійні властивості екстрактів рослинної сировини в розчині соляної кислоти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – № 1. – С. 116–121.

ВНУТРІШНЬОТРУБНА КОРОЗІЯ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗОПРОВОДІВ

М.П. Мазур, Л.Я. Побережний, А.В. Грицанчук

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Abstract. One of the least studied is corrosion under the influence of gas hydrates. The ability to form hydrates with many gases, volatile organic liquids and their binary and multicomponent mixtures. Hydrates can initiate certain types of internal corrosion of pipelines. This relates to corrosion pitting, which is often seen as a fresh, and in the acidic environment. This corrosion is difficult to detect, prevent or predict the stage of construction of the pipeline. Analyzes assortment of pipe steels and selected for experimental studies of the impact of gas hydrates on the internal surface of the pipeline samples cut from steel 20 and 16HS tubes. Established real physical and mechanical properties of steel pipe and show that they are in some indicators 20-30% lower than given in the certificate, due to the influence of the mode of production of seamless steel pipes. Studied domestic and international experience in the field of corrosion protection of internal surfaces of pipes. Systematized by structural type of hydrate formation and corrosion inhibitors. Special attention require interaction between the components of corrosion inhibitors and inhibitors of hydrate formation in order to optimize their choices and achieve maximum synergistic effect.

Одним з негативних чинників газонафтотранспортної системи є внутрішньотрубна корозія промислових трубопроводів.

Корозія є причиною майже 50% всіх аварій трубопроводів. Корозія представляє собою хімічну чи електрохімічну реакцію між матеріалом, зазвичай металом, та його навколишнім середовищем. Корозія викликає погіршення характеристик металу.

Корозія внутрішньої стінки газопроводу означає присутність значних парціальних тисків CO_2 та/чи H_2S . Це відбувається тоді, коли стінка труби зазнає впливу води та забруднювачів в газі, таких як кисень (O_2), дігидросульфід (H_2S), двоокис вуглецю (CO_2) чи хлорид-іон (Cl^-). З точки зору вагового проценту чи масової частки, O_2 розчиняється більше у відношенні до звичайної сталі порівняно з CO_2 чи H_2S . Хоча ймовірність присутності значних концентрацій O_2 всередині газопостачального трубопроводу є досить низькою, навіть маленький парціальний тиск O_2 може ставати причиною високої швидкості розвитку корозії в сталевих трубах.

Корозія зазвичай класифікується трьома основними категоріями. До першої групи відносять ті, які легко ідентифікуються при візуальній перевірці (рівномірна корозія, локалізована корозія та електрохімічна корозія). До другої групи належать ті види

корозії, для ідентифікації яких потрібне подальше вивчення (ерозійна корозія, кавітаційна корозія, міжкристалітна корозія та безсплавна корозія. До третьої групи належать корозія з розтріскуванням та корозія, що виникає під дією високої температури.

Однією з найменш досліджених є корозія під дією газових гідратів.

Газові гідрати відносяться до нестехіометричних клатратних сполук, в яких один компонент («господар» - рідина) утворює структуру, що містить у своїх порожнинах інший компонент («гість»-газ).

Здатність утворювати гідрати мають багато газів, леткі органічні рідини, а також їх подвійні і багатокомпонентні суміші.

Газові гідрати утворюються при високому тиску і низькій температурі в результаті фізичного поєднання молекул води і деяких малих молекул рідких вуглеводнів, таких як метан, етан, пропан та мають льодоподібну форму з кристалічною ґраткою характерною для твердих речовин.

Утворення гідратів починається з маленьких частинок, які скупчуються та утворюють більші шматки, які з часом твердіють в лініях транспортування, що спричинить часткову або повну закупорку внутрішньої частини газопроводу, і якщо швидко її не видалити, то це приведе до зростання тиску всередині труби і до можливої аварії.

Гідрати можуть ініціювати певні види внутрішньої корозії газопроводів. Дана корозія відноситься до точкової корозії, яка часто спостерігається як в нейтральному, так і в кислому середовищах. Цю корозію дуже складно виявити, передбачити чи попередити на стадії конструювання трубопроводу. В процесі її проходження продукти корозії покривають порожнини, таким чином, дуже легко не помітити маленьку вузьку точку. Однак ця маленька точка може зруйнувати структуру цілого трубопроводу.

Дана проблема є різнобічною через фізичні і хімічні процеси, які залежать від розміру утвореного гідрату, стадії та періоду його контакту з трубопроводом, внаслідок якого відбувається руйнування захисних плівок на поверхні. Кислотні гази такі як H_2S , CO_2 , які є компонентами при утворенні газогідратів, взаємодіючи з водою сприяють пришвидшенню внутрішньої корозії газопроводів.

Існує висока ймовірність, що наявні газові гідрати встигають спричинити розвиток корозії у трубопроводах ще до моменту їх вилучення.

В даний час приймаються різноманітні заходи для профілактики утворення пробок гідратами в системі трубопроводів. Вони включають в себе підтримку температури і тиску, які виключають умови утворення гідратів та введення антифризів (метанол, етанол, моноетиленгліколь (МЕГ)). МЕГ вводиться в газ в якості антифризу, і він проходить з газом по трубопровідній системі, щоб змінити його теплову енергію за рахунок теплопередачі, таким чином запобігаючи його замерзанню.

Але в той же час дані інгібітори (метанол, етанол, моноетиленгліколь (МЕГ), диетиленгліколь (ДЕГ), триетиленгліколь (ТЕГ)) є екологічно небезпечними та з великою ймовірністю можуть завдати шкоди навколишньому середовищу.

Однак, всі типи інгібіторів можуть значною мірою зменшити температуру гідратуутворення, але повністю запобігти утворенню вони не здатні. Гідрати все одно утворюються, оскільки температура в газопроводі продовжує падати. Це неминуче в холодних регіонах та морських трубопроводах, де температура морської води коливається в межах від $-1^{\circ}C$ до $+6^{\circ}C$.

В цілому питанню утворення газогідратів у промислових трубопроводах, що є великою проблемою експлуатації промислових газопроводів, потрібно приділити значну увагу, щоб виключити аварійні ситуації.

Зараз розпочато роботу по фізичному та математичному моделюванню процесів гідратуутворення у трубопроводах. Зокрема, сконструйовано та експериментально перевірено роботу дослідного реактора (рис. 1, а), синтезовано газові гідрати метану (рис. 1, б) та оптимізовано термобаричні умови їх одержання з урахуванням експлуатаційних тисків та температур.



а б
Рисунок 1. Установка для синтезу газогідратів (а), синтезований гідрат метану (б)

Проаналізовано сортамент трубних сталей та вибрано для проведення експериментальних досліджень впливу газогідратів на внутрішню поверхню трубопроводу зразки вирізані з труб за сталі 20 та сталі 16ГС. Встановлено реальні фізико-механічні характеристики трубної сталі і показано, що вони за деякими показниками на 20-30% нижчі за подані в сертифікаті, що зумовлено впливом способу виробництва безшовних металевих труб.

Вивчено вітчизняний та закордонний досвід в області протикорозійного захисту внутрішньої поверхні труб. Систематизовано за структурним типом інгібітори корозії та гідратоутворення.

В подальшому необхідно вивчити вплив часу експозиції та кількості циклів «утворення-розпаду» газогідратів на швидкість та характер корозійних процесів. Окрему увагу планується приділити взаємодії компонентів інгібіторів корозії та інгібіторів гідратоутворення з метою оптимізації їх вибору та досягнення максимального синергічного ефекту.

Література

1. Obanijesu E.O., Pareek V., Gubner R, Tade M.O. (2010), —Corrosion Education as a Tool for the Survival of Natural Gas Industry, *NAFTA Journal*, Year 61, No 12, pp 541-554.
2. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра. 1985. 232 с.
3. Makogon Y.F. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma. Pennwell publishing company. 1997. 477 p.
4. Дядин Ю.А., Гушин А.Л. Газовые гидраты // Сорос. образоват. журн. - 1998. - N 3. - С.55-65.
5. Modeling the H₂S Contribution in Corrosion Rate of Natural Gas Pipeline, / Obanijesu E.O/ E.O Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects / Taylor and Francis Group, U.S.A.,- 2009. - Vol. 31, Iss. 4. - P 348-363.