



УДК 621.643

ВПЛИВ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ НА КОРОЗІЮ ТРУБОПРОВОДІВ

Л.Я. Побережний¹, А. В. Грицанчук¹, Л.Я. Побережна²

1 Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна, 76019, Івано-Франківськ, Карпатська, 15

2 Івано-Франківський національний медичний університет, Україна, 76018, Івано-Франківськ, Галицька 2

За результатами вивчення кородованих поверхонь зразків витриманих у газовому гідраті встановлено механізм його впливу на корозію матеріалу трубопроводів. Сам по собі гідрат корозії не викликає, а лише інтенсифікує і локалізує вплив корозивних компонентів пластових вод. На першому етапі (етап утворення гідрату) поверхня металу навколо нього продовжує покриватися пасивними плівками продуктів корозії, в той час як на поверхні металу під гідратом такий процес припиняється [1].

Крім того, в результаті утворення кристалів гідрату за рахунок вологи, яка адсорбована продуктами корозії, проходить часткове руйнування пасивної плівки, оскільки об'єм утворених кристалів у 2-3 рази більший за об'єм води. Після дисоціації гідрату (стадія 2) утворюється різниця потенціалів між описаними ділянками металу, яка спричиняє виникнення корозійних мікрогальванічних елементів, які прискорюють розчинення металу в менш пасивованій зоні.

В подальшому, при виникненні термобаричних умов, сприятливих для гідратоутворення, воно проходить найактивніше у зоні утвореного корозійного ураження, оскільки остання відіграє роль центру кристалізації. З кожним циклом «утворення – розпаду» газового гідрату глибина корозійного дефекту збільшується. Таким чином, механізм сумісного впливу корозивного середовища та газогідратів полягає у інтенсифікації і локалізації корозійних процесів.

Оскільки механізм корозії у хлоридних середовищах спільний як для внутрішньотрубної, так і для ґрунтової корозії, то для повнішого опису процесу та більш коректного встановлення загальних закономірностей впливу хлорид-іонів крім отриманих у роботі результатів було використано раніше отримані дані для ґрунтової корозії.

Зі збільшенням концентрації хлорид-йонів дія механічного чинника теж істотно зростає як у випадку загальної корозійної деградації так і для локальної корозії. Така корозійна поведінка, на нашу думку, зумовлена прискореним руйнуванням пасивних плівок хлорид-іонами при досягненні певної критичної концентрації.



Об'єднаний аналіз корозійної поведінки матеріалу труб в агресивних середовищах хлоридного типу показує схожі закономірності спільного впливу корозивного середовища та механічного чинників на швидкість перебігу корозійних процесів. При локальній корозії зі збільшенням рівня механічних напружень спостерігаємо значну інтенсифікацію корозійних процесів, особливо на ділянці пружно-пластичної деформації. Однак для локальної корозії посилення ролі механічного чинника є вагомим. Така тенденція пов'язана, на нашу думку, із утворенням локальних гальванічних елементів та полегшенням перебігу процесу розчинення металу у зоні розтягу внаслідок послаблення міжатомної взаємодії через збільшення відстані між вузлами ґратки. В процесі розвитку локального корозійного ураження посиленню ролі механічного чинника сприяє і концентрація напружень на дні корозійних ямок і виразок. Таким чином, створюються більш сприятливі умови для їх росту не в ширину, а саме у глибину. Другим визначальним чинником є здатність хлорид-іонів руйнувати пасивні плівки.

Уперше про газові гідрати, що ускладнюють експлуатацію газотранспортного і газопромислового обладнання, стало відомо 1934 р. із публікації американського вченого І.Г. Гаммер-Шмідта, а згодом (1946 р.) І.Г. Стрижакова [2]. Як відомо зі світової практики, у нафтогазовій галузі для попередження утворення кристалогідратів і руйнування вже утворених кристалогідратів як реагент застосовують метанол. Зокрема, в Україні для цього використовують більше ніж 10 тис. т метанолу на рік. Разом з тим, що метанол є найбільш ефективним реагентом під час здійснення технології видобування природного газу, він характеризується високою токсичністю та пожежонебезпечністю. Значна його частина потрапляє у навколишнє середовище, що може мати негативні наслідки для флори та фауни.

Пошук альтернативних інгібіторів гідратоутворення обумовлений високою токсичністю метанолу. В Україні з цієї метою використовується розчин природного бішофіту, промисловий видобуток якого здійснюється на декількох родовищах. У той же час, наявність у складі такого розчину домішок сульфатних і карбонатних іонів ускладнює його застосування, внаслідок утворення нерозчинних сполук, в першу чергу - гіпсу. Неодноразово виникали проблеми, пов'язані з закупоркою технологічного обладнання.

Розчин бішофіту також широко застосовується в якості технологічної рідини на різних етапах закінчування свердловин. Видалення з його складу сульфатних і карбонатних іонів дозволяє знизити ризик забруднення продуктивних пластів.

Незважаючи на те, що впродовж багатьох років ведеться пошук реагентів-замінників, серед яких виділяють гліколи, солі (дихлорид



кальцію, дихлорид магнію), на сьогодні не знайдено повноцінного аналога метанолу у технологічних процесах видобування і підготовки природного газу. Тому дослідження, спрямовані на часткову чи повну заміну метанолу, є важливими та актуальними не лише для вітчизняної нафтогазової промисловості.

Для запобігання утворенню та боротьби з газовими гідратами в системах збору і промислової обробки пропонується ряд вітчизняних аналогів метанолу:

1. «ІГК - інгібітор гідратуутворення комплексний» (ТУ У 14.4-23557449-006: 2008).

ІГК отримують з розчину природного бішофіту, шляхом седиментаційного осадження сульфатних і карбонатних іонів внаслідок обробки хлоридом кальцію.

На відміну від традиційного ігібітора гідратуутворення на основі метанолу - не токсичний і екологічно повністю безпечний;

Відсутність у складі ІГК сульфатних і карбонатних іонів виключає утворення нерозчинних сполук і закупорювання технологічного обладнання;

Має низьку температуру замерзання (для розчинів з густиною 1280 кг/м³ - нижче 50°C).

Має порівняно низьку корозійну активність.

2. «РЕНА - КРИСТАЛ» (концентрат) (ТУ У 24.1.-30084964-006:2005).

Високоєфективний інгібітор гідратуутворення "РЕНА - Кристал" (концентрат) використовується у вигляді 3-5%-го розчину пакету присадок, який розчиняється в метанолі.

Крім цього інгібітор гідратуутворення "РЕНА - Кристал" (концентрат) має антикорозійні властивості та є інгібітором асфальто-смолистих відкладень (АСПВ).

Забезпечує у порівнянні з метанолом в 2,5-4 рази меншу норму витрат.

Не викликає корозію газопромислового устаткування.

Розкладається у ґрунті, не забруднюючи його.

Використання інгібітора дає можливість:

- забезпечити зменшення питомих витрат інгібітора гідратуутворення в порівнянні з метанолом; здешевлення транспортних витрат по доставці інгібітора.

- зменшити ризик виникнення аварійних ситуацій екологічного характеру; шкідливі викиди в атмосферу та ґрунт.

3. Експериментальні інгібітори суміші Кінг 1–Кінг 12.

Дослідженнями у лабораторних умовах встановлено, що за наявності деяких речовин при від'ємних температура спостерігається збільшення часу утворення кристалогідратів води з вуглеводнями.



Доведено, що створені композиції інгібують утворення кристалогідратів із захисним ефектом у межах 97–193 % порівняно з метанолом. Установлено, що розробленими композиціями можна частково, а у деяких випадках повністю, замінювати метанол у технологічних процесах, в яких утворюються кристалогідрати. Показано, що розроблені інгібітори гідратуутворення також проявлять у досліджених середовищах властивості інгібіторів корозії, тому їх можна віднести до комплексних інгібіторів.

Для запобігання корозії внутрішньої стінки промислових трубопроводів необхідно використовувати відповідні інгібітори для їх захисту.

В розвиток отриманих результатів та мінімізації корозійних уражень необхідно звернути увагу на інгібітори, що забезпечують зменшення рівномірної корозії. В свою чергу такі інгібітори можуть ініціювати утворення газових гідратів, що показав закордонний досвід на прикладі інгібіторів 2-меркаптопіримідин (MP), цетилпіридиній хлорид (CPC), додецилпіридиній хлорид (DPC), Тіобензамід (TB) Бензил етан гексадеканіл амонія хлорид (BDHC).

Всі досліджувані інгібітори корозії сприяли гідратуутворенню, оскільки всі інгібітори корозії є поверхнево-активними речовинами, а поверхнево-активні речовини, в свою чергу, є каталізаторами утворення гідратів. Поверхнево-активна речовина є хімічною речовиною, яка стабілізує суміші вуглеводню та води, зменшуючи поверхневий натяг на межі між молекулами рідин. Оскільки рідини не розчиняються одна в одній, ПАР утримує цілу суміш рідин від розпадання на шари, таким чином, впливаючи на характеристики поверхні системи, збільшуючи контакт двох матеріалів (змочуваність).

Висновки

Вивчено корозію матеріалу трубопроводів у агресивних робочих середовищах на прикладі ґрунтового електроліту хлоридного типу та пластової води. Встановлено закономірності корозійної деградації трубопроводів у хлоридних робочих середовищах та вперше виявлено зміну механізму корозії у хлоридах при переході від концентрації 2,5 моль/л до вищих концентрацій.

Літературні джерела

1 Andrii Hrytsanchuk. Influence of the gas hydrates and concentration of corrosive components on the nature and rate of corrosion processes on pipelines. Scientific Journal Of The Ternopil National Technical University. 2017. № 4(88). С. 56-66.

2 Макогон Ю.Ф., Саркисянц Г.А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспортировке газа. М. Недра. 1966. 31 с.