

М. П. Мазур, Л. Я. Побережний

## ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ ПРОМИСЛОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ ПІД ВПЛИВОМ ГАЗОГІДРАТІВ

На основі літературних даних визначено основні причини утворення газогідратів при видобування та транспортуванні природного газу. Описано основні механізми корозивного впливу газогідратів та показано особливості корозії трубопроводів внаслідок їх дії.

Природний газ у пластових умовах (умовах залягання в земних надрах) знаходиться в газоподібному стані (72 %) у вигляді окремих скупчень (газові поклади) або у вигляді газової шапки (9,5 %) нафтогазових родовищ – це вільний газ, або в розчиненому стані (8,5 %) в нафті або воді (у пластових умовах), а в стандартних умовах – тільки в газоподібному стані. Також природний газ може знаходитися у вигляді газогідратів.

Сировинні компоненти природного газу гомологічного складу C1-C4, в поєднанні з такими небажаними компонентами газу, як азот (N<sub>2</sub>), карбон (IV) оксид (CO<sub>2</sub>), гідроген сульфід (H<sub>2</sub>S) і водяна пара під час транспортування утворюють газогідрати, які в кінцевому підсумку закупорюють трубопровід. 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 льдоподібну форму з кристалічною решіткою характерною для твердих речовин. Вода складає 90% гідратної решітки, в той час як на інші компоненти припадає тільки 10%. Тверда структура (рис. 1) складається з молекул газів малих молекулярних діаметрів, які захоплені в мікропорожнини кристалічної решітки води [1].

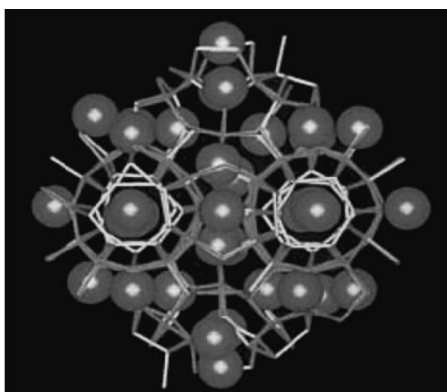


Рис. 1. Структура твердого газогідрату

Тверді гідрати можуть утворюватись при високих тисках і низьких температурах (навіть вище нормальної температури плавлення льоду) за рахунок слабких Ван-дер-Ваальсівських і водневих зв'язків, які характерні для води. Зокрема, при тиску 1 МПа етан може утворювати газові гідрати за температури нижче 4 °С, тоді як при тиску 3 МПа він легко може утворювати гідрати за температури нижче 14 °С. Транспортування газу підводними

газопроводами часто створює термодинамічно сприятливі умови для такого утворення.

Сформовані гідрати можуть закупорювати трубопроводи, підводні лінії транспортування, а в випадку газового викиду під час буріння, гідрати можуть утворюватися в стояку свердловини в противикидному превентері і на штуцерній лінії. Це 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. В результаті чого можуть виникнути різні економічні та екологічні проблеми та серйозні ризики для безпеки обслуговуючого персоналу та устаткування.

Економічні проблеми, що виникають через газові гідрати обходяться газовій промисловості в мільярди доларів щорічно, але цілісного вирішення на даний час немає. Дотепер значні експлуатаційні витрати, які дорівнюють сотням мільйонів доларів США витрачаються на профілактику утворення гідратів, а половина цих витрат йде на сповільнення їх утворення, в той час як подібні заходи в морі додатково витрачається близько 1 млн. дол. США на милю ізоляції підводних трубопроводів з метою запобігання утворення гідратів. Однак, усі наявні дослідження утворення газогідратів в основному були зосереджені на їх здатності закупорювати труби по всій довжині. В той час як їх здатність викликати (ініціювати) корозію залишається практично не дослідженою [2].

Мета роботи – аналіз причин виникнення позаштатних ситуацій внаслідок утворення газогідратів, зокрема, внутрішньотрубною корозії та встановлення в подальшому закономірностей впливу газогідратів на фізико-механічні характеристики матеріалу трубопроводів. Це дасть змогу розробляти науково-обґрунтовані інженерні рішення для подолання проблем газової промисловості пов'язаних із газогідратними утвореннями.

Гідрати можуть ініціювати певні види внутрішньої корозії газопроводів. 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  $H_2S$ ,  $CO_2$  і  $Cl_2$ , які є компонентами при утворенні газогідратів, взаємодіючи з водою сприяють пришвидшенню внутрішньої корозії газопроводів. На кожному етапі процесів утворення гідрату, відбувається хімічна взаємодія між компонентами гідрату і трубопроводом, що ініціює початок процесу внутрішньої корозії. Крім утворення отворів малих діаметрів, корозія в подальшому призведе до поступової деградації матеріалу і погіршення цілісності труби, газопровід почне протікати і це може спровокувати повнопрохідний розрив. Така перспектива разом з економічними наслідками, також бути причиною екологічних та політичних наслідків, а також приведе до заміни труб по всій довжині трубопроводу та додаткових виробничих витрат, які можуть сягати мільярдів доларів [3].

Види корозії, які є результатом фізичного впливу, включають кавітаційну, ерозійну, точкову, електрохімічну, стрес корозію та корозійне розтріскування. На різних етапах формування, рідина переходить із рідкого стану в напівтвердий, а потім у твердий стан. На кожному з цих етапів, відбувається безперервна взаємодія між гідратною фазою і стінками трубопровода, що призводить до початку типів корозії, які описано нижче.

**Кавітаційна корозія.** Перший етап формування гідратів є напівтвердий стан гідратних блоків, що містять рідину всередині порожнин. На цій стадії, їх можна легко розбити при сильному зіткненні з поверхнею. Кавітаційна корозія (рис. 2) виникає на етапі руйнуванням бульбашок, що утворюються в областях низького тиску в транспортованій рідині. При дуже високих швидкостях

транспортованого продукту відчуваються падіння тиску в точках розриву на шляху потоку, особливо на стиках і вигинах. Це призводить до утворення газових або парових бульбашок (перехідні порожнечі або вакуумні бульбашки) в потоці, які тріскають при ударі об металеву поверхню і викликають достатньо сильну ударну хвилю, щоб зруйнувати захисну плівку. Потім на цій механічно пошкодженій поверхні, значно прискорюється корозія внаслідок реакцій між оголеною поверхнею труби і кислотними складовими рідини [3].



Рис. 2. Приклад кавітаційної корозії нафтогазового обладнання

**Ерозійна корозія.** Через певний час напівтверді гідратні утворення переходять в затверділі блоки, і ці осколки продовжують рухатися. Вони, рухаючись з високою швидкістю, бомбардують внутрішню поверхню стінок труби, викликаючи ерозію. Ерозія – це руйнування металів в результаті стирання або виснаження, яке викликане рухом рідини або газу (з/або без твердих частинок, які зависають, в трубі) вздовж поверхні металу. Причиною виникнення ерозійної корозії є постійне бомбардування твердими частинками поверхні стінок труби. Таке тертя руйнує захисну плівку на поверхні металу таким чином викликаючи поверхневу ерозійну корозію (рис. 3).

Турбулентність, кавітація, удар або гальванічний ефект є чинниками, які сприяють зростанню ерозійної корозії та призводять до швидкого руйнування матеріалу трубопроводу. Крім того, при постійному русі гідратних осколків починається процес агломерації дрібних блоків, які вимагають більших затрат енергії для транспортування вздовж поверхні стінки труби. Цей рух буде викликати відносний рух між стінками труби і гідратним блоком, ініціюючи великомасштабну ерозійну корозію .

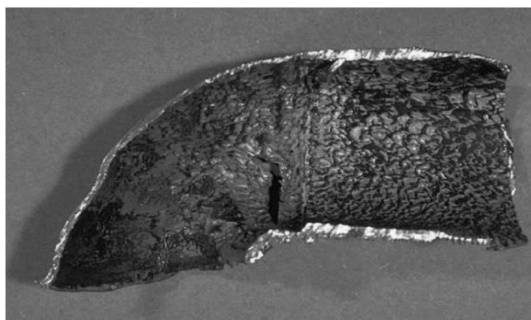
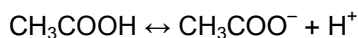
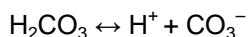


Рис. 3. Корозійно-ерозійне пошкодження мідної труби

Транспортований природний газ містить  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ , йони хлору ( $\text{Cl}^-$ ), що містяться у пластових водах, а іоні і етанову кислоту ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Під час утворення гідратів, гази розчиняються у наявній воді утворюючи кислоти, які дисоціюють з виділенням корозійно активних продуктів електролізу:



При затвердінні гідрату або коли затверділий гідрат плавиться, (під час видалення гідратів), проходить взаємодія між корозивними компонентами рівняння і внутрішньою поверхнею труби. Швидкість корозії буде залежати від часу, складу гідратів, рН та інших термодинамічних параметрів (тиск, летючість газу тощо). При електрохімічній корозії протікають окисно-відновні (або редокс) реакції, а саме на аноді відбувається окислення, паралельно на катоді – відновлення. Крім того, в гальванічних комірках протікають самочинні реакції (рис. 4), а в електролітичних комірках відбуваються несамочинні реакції [4].

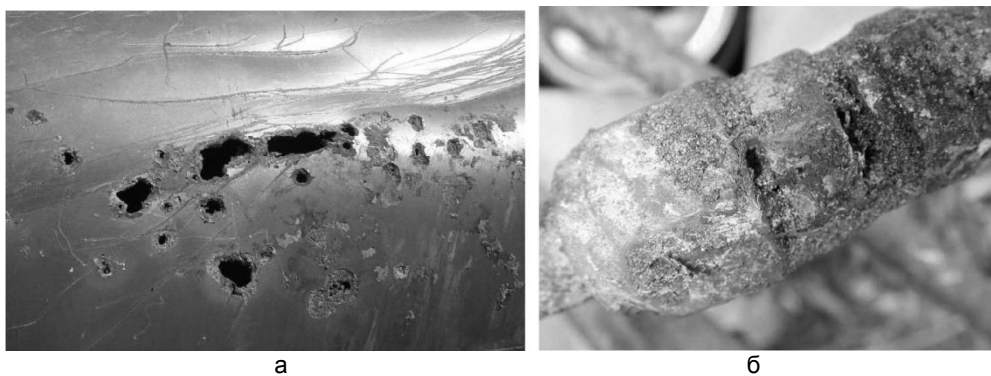


Рис. 4. Приклади ураження металу гальванічною корозією (а, б)

Кожен з цих типів корозії може індивідуально або в поєднанні один з одним викликати точкову або стрес-корозію, що веде до часткової або повної відмови системи. Кінцевими наслідками є значні економічні та екологічні витрати. Економічні наслідки від таких аварій включають: втрати на вартість продукту, пошкодження громадського та приватного майна, а також витрати на погашення матеріальних збитків та – на очищення довкілля. Витрати часто є найбільш важливою категорією в оцінці масштабу аварій на газопроводі. Дві з цих шести категорій, а саме вартість виробничих втрат і витрати на екологічне очищення є основними критеріями оцінки заподіяної шкоди.

Профілактика запобіганню утворення гідратів коштує газовій промисловості близько 625 тис. доларів на 1 км траси, а усунення наслідків розриву трубопроводу включає додаткові витрати на зварювання, втрати продукту і витрати виробничого часу. Найгіршу картину все ж таки представляє корозія. Крім розриву труби, гідратокорозія приводить до поступової деградації матеріалу і погіршення цілісності труби. З часом (після встановлення проблеми її формування), газопровід почне протікати і/або може піддатися розриву по всьому діаметру труби (повнопрохідний розрив труби), що вимагає повної заміни труб по всій довжині та як наслідок додаткових виробничих витрат. Fingerhurt і Westlake (2000) повідомили, що тільки в США і Канаді, загальна довжина газопроводів високого тиску становить більше 480 000 км. Втрати від періоду

простою і нестачання газу в результаті розриву газопроводу такого великого діаметру можуть сягати від 500 тис. до 1 млн. доларів за день [1].

Корозія спричиняє 57% розривів нафто- і газопроводів в Канаді і відповідно 31,97% і 18,75% аварій на трубопроводах транспортування рідких і газоподібних вуглеводнів в США. Аналіз економічних наслідків корозії показує, що тільки для економіки США, корозія металів і сплавів обходиться американським компаніям і споживачам близько 300 мільярдів доларів на рік, а близько 1% від цієї суми припадає на трубопровідну галузь. Проблема корозії металів є однією із основних, а з економічної точки зору, було підраховано, що близько 5% від доходу промислово розвинутих країн витрачається на ліквідацію наслідків від корозії, технічне обслуговування або відшкодування на втрати продуктів.

Крім фінансового навантаження на промисловість, поломки трубопроводу спричиняють витік рідини безпосередньо в навколишнє середовище. Це може призвести до дисперсії, вибухів, людських втрат, знищення рослинності через прокладення наземного трубопроводу, а також загорання в випадку морських аварій.

Вибух трубопроводу загрожує людському життю, прикладом може служити катастрофа Piper Alpha в Північному морі 6 липня 1988 р., яка чітко продемонструвала катастрофічні наслідки цього типу аварій, де 165 з 226 чоловік на борту померли. Крім того, було підраховано, що енергія, що виділялась під час трагедії склала 1/5 споживання енергії Великобританією за цей період.

Знову ж таки, аварія трубопроводу 26 грудня 2006 року в Лагосі, Нігерія, призвела до того, що більше 500 осіб загинули від пожежі. Дим, який виділявся в повітря при пожежі міг бути канцерогенним і мати прями або опосередковані негативні наслідки для здоров'я людей.

Газогідрати протягом тривалого часу були практично не вивченими покладами вуглеводнів, і багато країн, включаючи Японію, США, Індію, Китай і Корею започаткували дослідження з їх вивчення. Вкладення інвестицій у наукові дослідження відносно детальнішого вивчення властивостей газогідратів, засобів запобігання їх утворення або негайного їх усунення в випадку їх утворення є вигідними, оскільки наслідки утворення газогідратів завжди є катастрофічними.

Хоча нафтогазовою промисловістю уже розроблені методики, що запобігають утворенню гідратів шляхом додавання інгібіторів або шляхом дегідратації газу/конденсату рідини, ці методи є ефективними і економічно вигідними тільки для наземних труб, в той час, як морські трубопроводи, особливо в глибоких і холодних водах є проблемними.

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, білкові антифризи (АФП), 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. Природний газ потім відділяється, в той час як МЕГ повертається назад в систему. Однак, постійне введення антифризу, не є рентабельним через високу вартість і величезний повсякденний попит на нього, керованість ризиками і неможливість повного відновлення рідини з трубопроводу під час і після транспортування рідин. Крім того, підтримання і температури, і тиску, які виключають умови утворення гідратів, можуть бути дуже дорогими, так як це вимагає додаткового встановлення ізоляції трубопровідної системи або її оснащення сорочкою (подвійними стінками).

Ще одним методом, який запобігає укрупненню газогідратів є використання анти-агломератів, що перетворюють тверді газогідрати в конденсатну фазу, таким чином, запобігаючи утворенню гідратної пробки.

Слід відзначити, що азот, який присутній в газі може бути проблемою, тому необхідно провести дослідження щодо впливу азоту на процеси корозії. Хоча, азот погано розчиняється (з температурою розчинність його знижується), при температурі моря 4 °С, азот може частково або повністю розчинитися (близько 0,027 г газу/кг води в пластовій воді, яка проходить з природним газом по трубопроводу. Тим не менш, є тенденції, що газоподібний азот може входити до структури гідрату. Отже, повинні продовжувати комплексні дослідження щодо вилучення азоту перед початком утворення гідратів.

### **Висновки**

Проаналізовано причини виникнення газогідратних утворень під час видобування та транспортування природного газу.

Показано основні причини та механізми корозивної дії газогідратів на матеріал газопроводів.

В подальшому необхідно встановити основні закономірності впливу газогідратів на фізико-механічні характеристики матеріалу трубопроводів з метою розробки науково-обґрунтованих рішень для його мінімізації.

### **СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Bai Y., Bai Q. (2005), "Hydrates", Subsea Pipelines and Risers, pp. 357-382, 11. СНСМТ (2009), "Erosion and Cavitation Corrosions", Clouston Houston Corrosion Material Technology, Texas, USA
2. Gas Hydrates and Clathrates: Flow Assurance, Environmental and Economic Perspectives and the Nigerian Liquefied Natural Gas Project / Gbaruko B.C. [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2007. - Vol. 56, Iss. 1-3. - P. 192-198.
3. Obanijesu E. O. Modeling the H<sub>2</sub>S Contribution in Corrosion Rate of Natural Gas Pipeline, Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects / Taylor and Francis Group, U.S.A, - 2009. - Vol. 31, Iss. 4. - P 348-363.
4. Hydrate Formation and its Influence on Natural Gas Pipeline Internal Corrosion Rate / Obanijesu E. O. [et al.] // SPE-128544-MS, SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition (OGIC), Mumbai, January 20-22, 2010.