

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Грицанчук Андрій Валентинович

УДК 621.643

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ПЛАСТОВИХ ВОД ТА ГІДРАТОУТВОРЕННЯ НА
КОРОЗИЮ ПРОМИСЛОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ**

05.15.13 – трубопровідний транспорт, нафтогазосховища
Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело _____

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Побережний Любомир Ярославович, доктор технічних
наук, професор

Івано-Франківськ – 2018

АНОТАЦІЯ

Грищанчук А.В. Вплив пластових вод та гідратуутворення на корозію промислових трубопроводів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.15.13 – трубопровідний транспорт, нафтогазосховища. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, 2018.

В умовах постійного зниження видобутку нафти і газу в Україні особливе значення має проблема нарощення ресурсної бази, яка сьогодні гальмується суттєвою нестачею коштів на геологорозвідувальні роботи. На жаль, сучасна економічна ситуація в державі не дає підстав сподіватися на кардинальне поліпшення ситуації в нафтогазовій галузі, а разом з тим на різке збільшення розвіданих запасів вуглеводнів за рахунок відкриття нових родовищ. В цілому питанню утворення газогідратів у промислових трубопроводах, що є великою проблемою експлуатації промислових газопроводів, потрібно приділити значну увагу, щоб виключити аварійні ситуації. Одним з шляхів енергетичної незалежності України є нарощення видобутку власного природного газу за рахунок розконсервації та експлуатації існуючих свердловин, з подальшою їх інтенсифікацією. У цих свердловинах здебільшого характерним є великий вміст високомінералізованих вод, що в свою чергу призводить до збільшення внутрішньотрубної корозії та утворення гідратів, які сприяють локалізації корозійних уражень.

Дослідженню проблем гідратуутворення займалося широке коло вчених, зокрема: Ю.Ф. Макогон, Е. Обанієсу, Л. Кларк, Є.А. Бондарев, В.І. Бондаренко, О. Ю. Витязь. Однак питання впливу гідратуутворення на внутрішньотрубну корозію та довговічність промислових трубопроводів на даний час практично не вивчене.

Проведено критичний аналіз вітчизняних та закордонних джерел з проблеми корозійних уражень на внутрішній поверхні трубопроводу. Виділено ряд основних видів корозії трубопровідної сталі (точкової, щілинної, кавітаційної, ерозійної, загальної корозії). Основну увагу приділено опису газових гідратів, як кородуючий чинник трубопроводу. Для утворення гідратів потрібні три умови: низька температура та високий тиск зі значеннями точок утворення, які залежать від складу газу, присутності утворювача (чи гостя), а також відповідна кількість води. Одну з цих трьох умов необхідно вилучити для запобігання гідратуутворенню. Однак через те, що утворювачі представляють собою бажані продукти, їх не можна вилучити з резервуару. Отже, треба працювати з двома іншими умовами. Проведено також структурування родовищ з природними вуглеводнями на нафтогазові регіони.

Знайшла подальший розвиток автоматизована випробувальна система, для комплексного дослідження в кінетиці деформації, руйнування та електродного потенціалу матеріалу трубопроводу, що включає установку МВ-1К та КН-1 - для випробувань зразків-моделей, лабораторний комп'ютер, цифровий самописець для мостових датчиків фірми Mtech, пристрій для сканування поверхонь руйнування з подальшим опрацюванням отриманих цифрових відбитків у графічному редакторі з використанням комп'ютерної бази даних та металографічний мікроскоп Cole-Parmer A48405-25. Сконструйовано та експериментально перевірено роботу установки для синтезу газових гідратів на поверхні зразків-моделей матеріалу трубопроводу на основі «реактора» розробленого фахівцями ПНТУ ім. Кондратюка. Розроблено методику фізичного моделювання впливу газогідратів на матеріал трубопроводу за експлуатаційних термобаричних умов та сконструйовано дослідну установку. Дістала подальший розвиток методологія дослідження деформації, руйнування та тріщиностійкості шляхом доповнення експозицією досліджуваних

матеріалів у газових гідратах. За результатами аналізу пластових вод досліджуваних родовищ встановлено, що основним корозивним компонентом є розчинні хлориди. Запропоновано для корозійних та корозійно-механічних випробовувань 8 модельних середовищ.

Описано основні положення моделювання корозії труб під дією газових гідратів. Проведено оцінку впливу концентрації напружень в залежності від дефектів внутрішньої стінки труби та перераховано номінальні локальні напруження в стінці трубопроводу. З отриманих результатів розрахунку коефіцієнтів концентрації напружень випливає, що напруження в трубі з дефектами в декілька разів перевищують номінально-розрахункові, що вказує на необхідність збільшення діапазону рівнів навантажень для механічних та корозійно-механічних випробовувань. На основі проведених розрахунків вибрано діапазон напружень для проведення втомних випробовувань.

Нами пропонується розробка 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, тиску, показниках рН. На основі об'єднання підходів норвезького стандарту NORSOK та групи вчених на чолі з Мохуалдіном розроблено математичну модель внутрішньотрубною корозії з урахуванням гідратуутворення. За результатами візуального огляду внутрішньої поверхні фрагментів викидних ліній встановлено значну локалізацію корозійних процесів. Проаналізовано кількість та геометричні розміри глибоких дефектів та розраховано ефективні коефіцієнти концентрації напружень. Для вибору рівнів напружень корозійно-механічних випробовувань розраховано діапазон напружень у стінці труб викидних ліній з урахуванням концентрації напружень в околі корозійних дефектів, який становить 164-545 МПа. Для випробовувань вибрано напруження

240, 330, 420 та 510 МПа.

За даними річних коливань температури повітря проведено математичне моделювання розподілу температури ґрунту по глибині для прогнозування промерзання ґрунту за регіонами. Проведено оцінку потенційних ризиків гідратуутворення у нафтогазових регіонах за чотирьма характеристичними показниками: глибиною промерзання ґрунту, тривалістю холодної пори року, середньою температурою холодного періоду та загальною протяжністю викидних ліній. Встановлено, що найвищі потенційні ризики припадають на родовища Машівсько-Шебелинського, Північного борту та Глинсько-Солохівського районів Східного нафтогазового регіону та Більче-Волицького району Західного нафтогазового регіону.

Описані основні закономірності впливу напруження та гідратуутворення на корозію і локалізацію корозійних процесів та на кінетику деформації зразків. Для зразків виготовлених зі сталі 20 та 17ГС спостерігається збільшення швидкості загальної та локальної корозії для зразків витриманих у газовому гідраті в порівнянні з контрольними з отриманих результатів було розраховано коефіцієнт впливу газового гідрату на корозію, які становлять 1,13 та 1,32 відповідно, що підтверджує гіпотезу про інтенсифікацію локальної корозії внаслідок гідратуутворення.

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. Так для обох розглянутих випадків корозії спостерігаємо інтенсифікацію впливу механічного чинника із збільшенням концентрації хлоридів. У МС1, МС4 та МС5 бачимо незначні зміни в динаміці процесу при переході з пружної в пружно-пластичну зону. У МС2, МС3, МС7 та МС8 ці зміни виражені більш яскраво. Проведено математичний опис результатів експерименту та отримано відповідні

залежності для першої та другої ділянок кривої швидкості корозії Для математичного опису першої ділянки кривої запропоновано використовувати степеневу залежність типу $y=a \cdot x^b$, для другої ділянки - $y=k \cdot x+b$ лінійна. Для випадку контрольного ненавантаженого зразка отримаємо рівняння: для марки сталі 17ГС – перша ділянка $y=6.91 \cdot x^{0.17}$, друга ділянка $y=8,77 \cdot x-13,11$; для марки сталі Ст20 – I – $y=7.47 \cdot x^{0.19}$, II – $y=9.38 \cdot x-14.03$.

Втомні випробовування на повітрі так і у корозивному середовищі, як для сталі марки 17ГС так і для Ст20 показали тристадійну кінетику деформації сталі трубопроводу, однак на кінетичній кривій зразка після витримки в газогідраті фіксуємо дещо вищий рівень циклічної деформації, який може бути зумовлений корозійним пошкодженням поверхні. Для зразків, витриманих у газогідраті показники приросту циклічної деформації вищі на 5-7%. Така деформаційна поведінка може бути пов'язана із підвищенням пошкоженості поверхні внаслідок дії газогідрату. На користь такої гіпотези свідчить збільшення тривалості третьої стадії втоми на повітрі. За результатами корозійно-механічних випробовувань вперше встановлено закономірності спільної дії механічних напружень, концентрації хлоридів та гідратоутворення на швидкість та локалізацію корозійних процесів.

Проведено втомні випробовування матеріалу трубопроводу після витримки у газогідраті за двома схемами та показано істотний вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу. Зменшення довговічності сягає 1,15-1,25.

Ключові слова: газовий гідрат, нафтогазовий регіон, корозійно-механічні випробовування, вплив гідратоутворення, математична модель, внутрішньотрубна корозія

Список публікацій здобувача:

1. Poberezhny L. Ya., Maruschak P.O., Poberezhna L. Ya.,

Prentkovskis O., Stanetsky A.I., Hrytsanchuk A.V. Impact of Gas Hydrates and Long-Term Operation on Fatigue Characteristics of Pipeline Steels. *Procedia Engineering*. 187. 2017. pp. 356–362.

2. Poberezhnyi L. Y., Marushchak P. O., Soroachak A. P., Draganovska D., Hrytsanchuk A. V., Mishchuk B. V. Corrosive and mechanical degradation of pipelines in acid soils. *Strength of Materials*. 2017. pp. 539-549.

3. Побережний Л. Я., Грицанчук А.В., Грицанчук В.В. Вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2015. № 25.8. С. 226-231.

4. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Вплив газових гідратів на довговічність промислових трубопроводів зі сталі 20. *Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів*. Спеціальний випуск № 11. 2016. С. 328-331.

5. Побережний Л. Я., Грицанчук А.В., Грицанчук В.В. Корозійно-механічне руйнування труб викидних ліній свердловин під дією газових гідратів. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2016. № 26.7. С. 267-272.

6. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Оцінка потенційних ризиків гідратоутворення на викидних лініях свердловин. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. № 27.1. С. 145–147.

7. Грицанчук А.В. Вплив газогідратів на роботоздатність викидних ліній свердловин. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. № 2 (63). 2017. С. 66–79.

8. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Виникнення позаштатних ситуацій у шлейфах газових свердловин внаслідок. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. № 27.4. С. 108–112.

9. Побережний Л.Я., Станецький А.І., Грицанчук А.В. Корозія тривалоексплуатованих трубних сталей у середовищах хлоридного типу. *Науковий вісник НЛТУ України*. № 27.5. 2017. С. 114-118.

10. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В., Петрущак С.М. Спрощена

математична модель впливу газогідратів на внутрішньотрубну корозію. *Вісник НЛТУ України*. 2017. № 27.6. С. 150–153.

11. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Вплив напружень тертя газорідинної суміші та гідратуутворення на швидкість корозії. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2017. № 3 (64). С. 119-128.

12. Побережний Л.Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Внутрішньотрубна корозія промислових газопроводів. Міжнародна науково-технічна конференція 21-24 вересня 2015 р. *Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування*. С. 44-46.

13. Побережний Л.Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Внутрішньотрубна корозія промислових трубопроводів. Матеріали 4-ої міжнародної науково-технічної конференції 21-24.04.2015 р. *Нафтогазова енергетика 2015*. С. 306-309.

14. Побережний Л. Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Втомна та корозійно-втомна поведінка сталі трубопроводу після експозиції у газогідраті. Міжнародна науково-технічна конференція та виставка 16-20 травня 2016 р. *Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку та диверсифікації постачання нафти і газу*. С. 242-246.

15. Грицанчук А.В. Вплив гідратів на довговічність матеріалу промислових трубопроводів в робочих середовищах. 2-га міжнародна науково-технічна конференція 9 - 11 листопада 2016. Державний ВНЗ Національний гірничий університет. *Газогідратні технології у гірництві, нафтогазовій справі, геотехніці та енергетиці*. С. 70-71.

16. Грицанчук А.В. Аналіз небезпек утворення гідратних корків у викидних лініях свердловин. ЕКОГЕОФОРУМ-2017 22 – 25 березня 2017 р. *Актуальні проблеми та інновації до 50-річчя Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*. С. 179-181.

17. Побережний Л. Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Вплив тривалої експлуатації та гідратуутворення на довговічність матеріалу шлейфів. Міжнародна науково-технічна конференція 15-19 травня 2017 р. *Нафтогазова енергетика - 2017*. С. 59-61.

18. Побережний Л.Я., Мазур М.П., Побережна Л.Я., Грицанчук А.В. Комп'ютеризований випробувальний комплекс для моделювання поведінки матеріалу трубопроводів за тривалої дії експлуатаційних середовищ. III Всеукраїнської науково-технічної конференції 8-9 червня 2017. *Теоретичні та прикладні аспекти радіотехніки і приладобудування*. С. 181-183.

19. Побережний Л. Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Модель внутрішньотрубної корозії трубопроводів під дією газогідратів. Міжнародна науково-технічна конференція 19-22 вересня 2017 р. *Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування*. С. 42-45.

SUMMARY

Hrytsanchuk A.V. Impact of the formation water and hydrate in corrosion of industrial pipeline. - Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the degree of a candidate of technical sciences in specialty 05.15.13 - pipeline transport, oil and gas storage. - Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2018.

In the context of a steady decline in oil and gas production in Ukraine, the problem of increasing the resource base, which is hampered by a significant shortage of funds for exploration work, is of particular importance. Unfortunately, the current economic situation in the state does not give grounds to hope for a radical improvement of the oil and gas industry, and at the same time, the sharp increase in proven reserves of hydrocarbons by opening new deposits. In general, the issue of the formation of gas hydrates in industrial

pipelines, which is a major problem for the exploitation of industrial gas pipelines, requires considerable attention to be made to eliminate emergencies. One of the ways of Ukraine's energy independence is to increase its own natural gas production due to the conservation and operation of existing wells, with their further intensification. In these wells, for the most part, is characterized by high content of highly mineralized waters, which in turn leads to an increase in the internal corrosion and the formation of hydrates, which contribute to the localization of corrosive lesions. A wide range of scientists engaged in the study of hydrate formation problems, in particular: Yu.F. Makogon, E. Obanius, L. Clark, E.A. Bondarev, VI Bondarenko, O. Yu. Vityaz. However, the question of the influence of hydrating on intrinsic corrosion and the durability of industrial pipelines has not been studied at this time.

A critical analysis of domestic and foreign sources on the problem of corrosion damage on the inner surface of the pipeline has been carried out. A number of basic types of corrosion of pipeline steel (point, slit, cavitation, erosion, general corrosion) are distinguished. The main attention is paid to the description of gas hydrates, as a corrosive factor in the pipeline. For the formation of hydrates, three conditions are required: low temperature and high pressure with points values of the formations, which depend on the composition of the gas, the presence of the generator (or guest), and the corresponding amount of water. One of these three conditions must be removed to prevent hydration. However, due to the fact that the generators are desirable products, they can not be removed from the reservoir. So, we need to work with two other conditions. The structuring of deposits with natural hydrocarbons in oil and gas regions is also carried out.

The automated testing system for further development has been found for a comprehensive study in the kinetics of deformation, fracture and electrode potential of the pipeline material, which includes the installation of MB-1K and KH-1 - for tests of sample models, a laboratory computer, a digital recorder for

bridge detectors of the company Mtech , a device for scanning destructive surfaces, further processing of received digital imprints in a graphic editor using a computer database, and a Cole-Parmer metallographic microscope A48405-25. The work of the plant for the synthesis of gas hydrates on the surface of samples of models of pipeline material was constructed and experimentally tested on the basis of the "reactor" developed by the specialists of PNTU them. Kondratyuk The method of physical modeling of the influence of gas hydrates on the material of the pipeline under the operating thermobaric conditions was developed and the experimental installation was constructed. Further development of the methodology of the study of deformation, fracture and crack resistance was obtained by completing the exposition of the studied materials in gas hydrates. According to the analysis of reservoir water of the investigated deposits, it was found that the main corrosive component is soluble chlorides. Proposed for corrosion and corrosion-mechanical tests of 8 model environments.

The basic principles of the modeling of corrosion of pipes under the action of gas hydrates are described. An estimation of the influence of stress concentration, depending on the defects of the inner wall of the pipe, was carried out, and the nominal local stresses in the pipeline wall are listed. From the obtained results of calculation of stress concentration factors it follows that the stresses in a pipe with defects are several times higher than nominally-estimated, indicating the need to increase the range of load levels for mechanical and corrosion-mechanical tests. Based on the calculations, a range of stresses for fatigue testing was selected.

We propose the development of an empirical model for calculating the corrosion rate, where gas hydrate is considered as a quenching agent. The model looked at carbon-steel pipelines, which transported natural gas at various temperatures, pressures, pH indicators. Based on the combination of Norwegian NORSORK approaches and a group of scientists led by Mohuladin, a mathematical model of intracavity corrosion based on hydrate formation has

been developed. According to the results of the visual inspection of the internal surface of the fragments of the exhaust lines, a significant localization of corrosion processes was established. The quantity and geometrical sizes of deep defects are analyzed and effective coefficients of stress concentration are calculated. For the choice of stress levels of corrosion-mechanical tests, a range of stresses in the wall of the pipes of the discharge lines is calculated, taking into account the concentration of stresses in the vicinity of corrosion defects, which is 164-545 MPa. For tests, the voltage is 240, 330, 420 and 510 MPa.

According to the annual air temperature variations, a mathematical modeling of soil temperature distribution in depth was performed to predict soil freezing by region. The estimation of potential risks of hydrate formation in oil and gas regions is carried out according to four characteristic parameters: depth of freezing of soil, duration of cold season, average cold period temperature and total length of exhaust lines. It was established that the highest potential risks fall on the deposits of the Mashivske-Shebelinsky, Northern board and Glinsko-Solokhivsky areas of the Eastern oil and gas region and Bilche-Volitsky region of the Western oil and gas region.

The basic regularities of influence of stress and hydration formation on corrosion and localization of corrosion processes and on the kinetics of deformation of samples are described. For samples made of steel 20 and 17GS, an increase in the velocity of general and local corrosion for samples sustained in the gas hydrate was observed compared to the control results obtained, the coefficient of influence of the gas hydrate on corrosion was calculated which make up 1.13 and 1.32 respectively, which confirms the hypothesis about the intensification of local corrosion as a result of hydrate formation.

The combined analysis of the corrosion behavior of pipe material in aggressive media of chloride type shows similar patterns of the joint effect of the corrosive medium and mechanical factors on the rate of flow of corrosion processes. So for both considered cases of corrosion we observe the

intensification of the influence of the mechanical factor with an increase in the concentration of chlorides. In ME1, ME4 and ME5, we see slight changes in the dynamics of the process when moving from the elastic to the elastic-plastic zone. In ME2, ME3, ME7 and ME8, these changes are more pronounced. A mathematical description of the results of the experiment was obtained and the corresponding dependences for the first and second sections of the corrosion rate curve were obtained. For the mathematical description of the first section of the curve, it is proposed to use the power dependence of the type $y = a \cdot x^b$ for the second section - linear $y = k \cdot x + b$. For the case of a control non-loaded sample we obtain the equation: for the steel grade 17GS - the first section $y = 6.91 \cdot x^{0.17}$, the second section $y = 8.77 \cdot x - 13.11$; for steel grade steel 20 - I - $y = 7.47 \cdot x^{0.19}$, II - $y = 9.38 \cdot x - 14.03$. Fatigue tests in the air and in the corrosive medium, both for steel grades 17GS and for steel 20 showed a three hundred-degree kinetics of the steel pipe deformation, but on the kinetic sample curve after shutting down in the gas hydrate, we fix a slightly higher level of cyclic deformation, which may be due to corrosion damage to the surface. For samples sustained in gas hydrate, the incremental cyclical deformation rates are higher by 5-7%. This deformation behavior may be due to increased surface damage due to the action of the gas hydrate. In favor of this hypothesis is an increase in the duration of the third stage of fatigue in the air. According to the results of corrosion-mechanical tests for the first time regularities of joint action of mechanical stresses, concentration of chlorides and hydrate formation on the speed and localization of corrosion processes have been established.

The fatigue testing of the pipeline material after exposure in gas hydrate has been carried out in two circuits, and the significant effect of the gas hydrates on the durability of the steel pipeline has been demonstrated. Reduced durability reaches 1.15-1.25.

Key words: gas hydrate, oil and gas region, corrosion-mechanical tests, influence of hydrated formation, mathematical model, intrinsic corrosion.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1.1 Опис нафтогазових регіонів України	10
1.2 Аналіз основних чинників відмов трубопроводів.....	19
1.3 Хімічні та електрохімічні чинники корозії.....	21
1.3.1 Основні види корозії трубопровідної сталі	22
1.4 Газові гідрати, як кородуючий чинник трубопроводу	28
1.4.1 Процес утворення газового гідрату	31
1.4.2 Запобігання та мінімізація утворення гідратів	34
1.5 Конкретизація задач дослідження	35
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ФІЗИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ НА КОРОЗІЮ ПРОМИСЛОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ	37
2.1 Методика вивчення впливу газового гідрату на матеріал трубопроводу.....	38
2.2 Методика корозійних випробовувань	49
2.2.1 Визначення вмісту хлоридів методом Мора.....	53
2.2.2 Визначення вмісту хлоридів методом Фольгарда.....	55
2.2.3 Визначення вмісту сульфатів з використанням плюмбум нітрату	56
2.2.4 Визначення кислотності води	58
2.2.5 Вибір модельних середовищ для корозійно-механічних випробовувань.....	61
РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ ТРУБ З УРАХУВАННЯМ ДІЇ ГАЗОВОГО ГІДРАТУ	66
3.1 Граничні умови моделі утворення газових гідратів	66
3.2 Оцінка потенційних ризиків гідратоутворення за нафтогазовими регіонами	71
3.3 Математичне моделювання впливу газового гідрату на внутрішньотрубну корозію.....	78
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ НА КОРОЗІЮ ТА ДОВГОВІЧНІСТЬ ПРОМИСЛОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ	94

4.1 Оцінка впливу концентрації напружень	95
4.2 Вплив газогідратів та концентрації корозивних компонентів на характер та швидкість корозійних процесів на трубопроводах.....	99
4.3 Вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу	112
4.4 Комплексний підхід до вибору альтернативних інгібіторів гідратоутворення.....	119
ВИСНОВКИ	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ДОДАТКИ	143

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Одним зі шляхів енергетичної незалежності України є нарощення видобутку власного природного газу за рахунок розконсервації та експлуатації існуючих свердловин з подальшою їх інтенсифікацією. У цих свердловинах здебільшого характерним є великий вміст високомінералізованих вод, що в свою чергу, призводить до збільшення внутрішньотрубної корозії та утворення гідратів, які сприяють локалізації корозійних уражень.

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

Дослідженню проблем гідратоутворення займалося широке коло вчених, зокрема: Ю.Ф. Макогон, Е. Обанієсу, Л. Кларк, Є.А. Бондарев, В.І. Бондаренко, О. Ю. Витязь. Однак питання впливу гідратоутворення на внутрішньотрубну корозію та довговічність промислових трубопроводів на даний час практично не вивчене.

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, зокрема H_2S , CO_2 , які є компонентами при утворенні газогідратів, а також йони Cl^- , взаємодіючи з водою сприяють пришвидшенню внутрішньої корозії газопроводів. На кожному етапі процесу утворення гідрату, відбувається хімічна взаємодія між компонентами гідрату і металом трубопроводу, що ініціює початок внутрішньої корозії, яка в подальшому призведе до поступової деградації

матеріалу та погіршення цілісності труби. Газопровід почне протікати і це може спровокувати повнопрохідний розрив. Така перспектива може бути причиною економічних, екологічних та політичних наслідків, а також призведе до заміни труб по всій довжині трубопроводу та додаткових виробничих витрат.

Тому актуальною задачею є аналіз причин виникнення позаштатних ситуацій внаслідок утворення газогідратів, зокрема внутрішньотрубно́ї корозії, та встановлення 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.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тематика роботи є частиною планових державних науково-технічних програм з розвитку нафтогазового комплексу України. Робота носить науково-прикладний характер і полягає в розв'язанні задачі забезпечення працездатності промислових трубопроводів за спільної дії корозивного середовища (пластових вод) та газових гідратів, що є складовою частиною Енергетичної стратегії України на період до 2030р., схваленої розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15.03.2006р. № 145-р. та держбюджетної тематики для молодих науковців ДМ-12-16-П «Моніторинг технічного стану протяжних промислових об'єктів за складних умов експлуатування», номер державної реєстрації: РК0116U006976.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей спільної дії механічних напружень, пластової води та гідратоутворення на корозію та довговічність матеріалу промислових трубопроводів для забезпечення їх працездатності.

Досягнення мети забезпечує реалізація наступних задач:

- розробити методику фізичного моделювання впливу газового гідрату на матеріал трубопроводу;

- розробити математичну модель впливу газового гідрату на внутрішньотрубну корозію;
- встановити закономірності сумісного впливу корозивного середовища, механічних напружень та гідратоутворення на корозію та довговічність промислових трубопроводів;
- розрахувати коефіцієнти впливу газового гідрату на швидкість корозійних процесів;
- провести ранжування родовищ нафтогазових регіонів України за ризиком виникнення аварійних ситуацій внаслідок спільної дії пластових вод та гідратоутворення.

Об'єкт дослідження – промислові трубопроводи.

Предмет досліджень – корозія промислових трубопроводів в результаті сумісної дії пластових вод та газогідратів.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження проводили на основі сучасних методів механіки руйнування, механіки корозійного руйнування, корозійної електрохімії напружено-деформованого металу. Експериментальні дослідження виконували з використанням методів тензометрії та потенціометрії за розробленою методикою на базі раніше створеної в ІФНТУНГ автоматизованої випробувальної системи, яка дозволяє отримати високу точність та достовірність результатів експерименту. Математичну обробку результатів проводили у програмному пакеті ORIGIN 2016.

Положення, що виносяться на захист. Закономірності впливу газових гідратів та пластових вод на корозію та довговічність промислових газопроводів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено закономірності сумісного впливу механічних напружень, концентрації хлоридів та гідратоутворення на швидкість та локалізацію корозійних процесів. На основі аналізу

геометричних розмірів дефектів розраховано ефективні коефіцієнти концентрації напружень і показано, що напруження в околі корозійних дефектів при штатних режимах експлуатації складають від 164 до 545 МПа.

2. Встановлено закономірності впливу концентрації корозивних компонентів пластових вод на швидкість корозії трубних сталей 17ГС та Ст20. Вперше зафіксовано, що при концентрації 2,5 моль/л характер залежності змінюється зі степеневого на лінійний, що пов'язано із прискореним розчиненням пасивних плівок.

3. Вперше враховано вплив гідратоутворення на швидкість корозії шляхом введення відповідного коефіцієнту. Експериментально визначено значення коефіцієнту впливу газового гідрату для умов рівномірної та локальної корозії, яке становить 1,13 та 1,32 відповідно, що свідчить про підвищення локалізації корозійних процесів під впливом газогідратів на 17%.

4. Вперше досліджено вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу. Встановлено, що зменшення довговічності становить від 15 до 25 %, а з урахуванням деградації матеріалу сягає до 1,7 разів, що свідчить про необхідність врахування гідратного чинника при оцінці залишкового ресурсу.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Розроблено методику фізичного моделювання роботи трубопроводу в умовах спільної тривалої дії агресивних середовищ з імітацією різких ациклічних перевантажень, у якій вперше змодельовано гідратоутворення за експлуатаційних термобаричних умов роботи.

2. Проведено аналіз складу газу, пластових вод, режимів роботи трубопроводів та річних коливань температури основних нафтогазових регіонів України. За результатами хімічного аналізу пластових вод встановлено, що основним корозивним компонентом є хлориди, та розроблено модельні середовища для корозійно-механічних випробовувань.

3. Удосконалено математичну модель внутрішньотрубної корозії норвезького стандарту NORSOK шляхом введення коефіцієнта впливу гідратуутворення та складено докладний алгоритм її реалізації.

4. За даними річних коливань температури повітря проведено математичне моделювання розподілу температури ґрунту по глибині для прогнозування промерзання ґрунту по регіонах.

5. Проведено оцінку потенційних ризиків гідратуутворення у нафтогазових регіонах за чотирма характеристичними показниками: глибиною промерзання, середньою температурою холодного періоду, тривалістю холодної пори року та загальною протяжністю трубопроводів. Встановлено, що найвищі потенційні ризики припадають на родовища Машівсько-Шебелинського, Північного борту та Глинсько-Солохівського районів Східного нафтогазового регіону та Більче-Волицького району Західного нафтогазового регіону.

6. Розроблено та впроваджено на Пасічнянському газопромислі ГПУ «Львівгазвидобування» ДК «Укргазвидобування» та у навчальний процес кафедри «Розробки та експлуатації нафтових і газових родовищ» у курсовому проектуванні «Методику визначення ділянок трубопроводів із підвищеним ризиком газогідратної корозії».

Особистий внесок здобувача. Основні результати роботи отримані здобувачем самостійно. Роботи [7,15,16] опубліковані без співавторів. В роботах [3-5,6,12,14,17] автором реалізовано експериментальну частину та повний аналіз результатів, [8,10,11,18]–автором розроблено алгоритм реалізації поставлених задач, у роботах [1,2,9,13,19] проведено аналіз та узагальнення отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися на XI, XII Міжнародних конференціях-виставках «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» (м. Львів, 11 - 13 червня 2014р., 14 – 15 червня 2016р.), IV та V Міжнародних науково-

технічних конференціях «Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування» (м. Тернопіль, 22-25 вересня 2015р., 19-22 вересня 2017р.), V науково-практичній конференції студентів і молодих учених «Методи та засоби неруйнівного контролю промислового обладнання» (м. Івано-Франківськ, 24–25 листопада 2015р.), Міжнародних науково-технічних конференціях «Нафтогазова енергетика» (м. Івано-Франківськ, 21-24 квітня 2015р., 15-19 травня 2017р.), Міжнародній науково-технічній конференції та виставці "Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку та диверсифікації постачання нафти і газу" (м. Івано-Франківськ, 17–18 травня 2016р.), II міжнародній науково-технічній конференції "Газогідратні технології у гірництві, нафтогазовій справі, геотехніці та енергетиці" (м. Дніпро, 9–11 листопада 2016р.), Науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017 Актуальні проблеми та інновації» (м. Івано-Франківськ, 22-25 березня 2017р.), 10th International scientific conference Transbaltica 2017: Transportation science and technology (Vilnius, Lithuania, 4–5 May 2017). III Всеукраїнській науково-технічній конференції «Теоретичні та прикладні аспекти радіотехніки і приладобудування» (м. Тернопіль, 8–9 червня 2017р.), International Scientific Conference «PRO-TECH- MA 2017 – SURFACE ENGINEERING» (Bardejov, Slovakia, 20–23 June 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць, серед яких 11 наукових статей у фахових журналах (з них 8 у виданнях, які індексуються в наукометричних базах в тому числі 2 в наукометричній базі Scopus) та 8 публікацій матеріалів доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (143 найменування) та 5 додатків. Викладена на 126 сторінках машинописного тексту, містить 56 рисунків та 11 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ПРОБЛЕМАТИКИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Опис нафтогазових регіонів України

В загальному структура розподілу родовищ поділена на три нафтогазові регіони: східний, західний та південний (рис 1.1), так як на цих територіях скупчено найбільше корисних копалин [6, 7, 16].

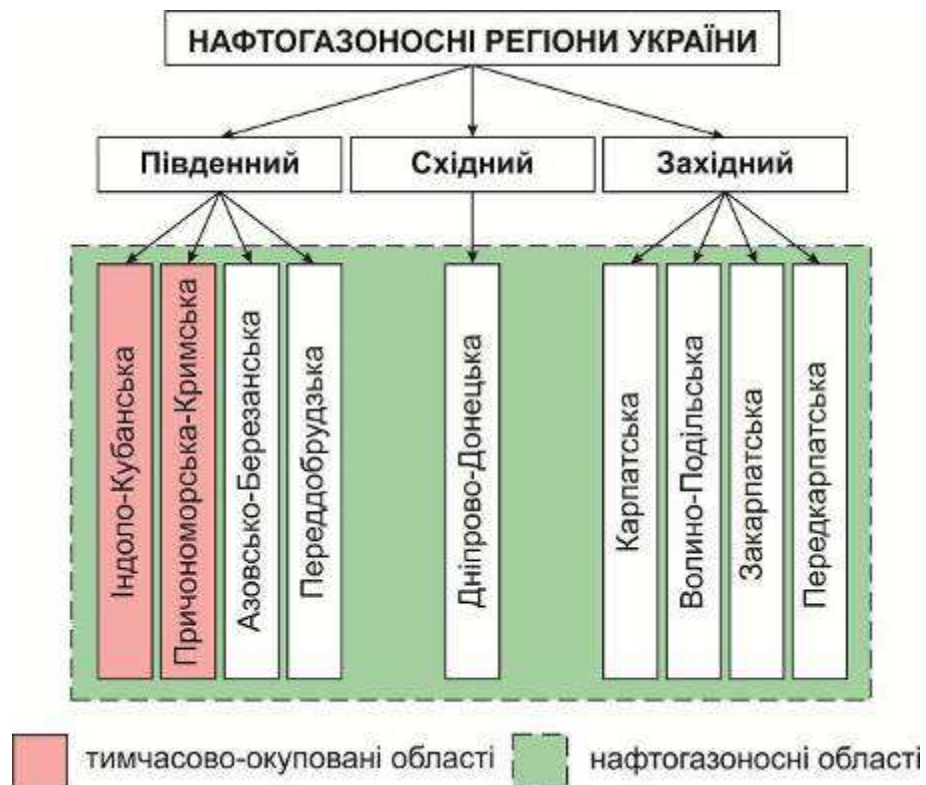


Рисунок 1.1 – Структура нафтогазових регіонів

Загалом нами проаналізовано дані про понад 300 родовищ, інформацію про які було надано експлуатуючими організаціями. Розглянемо кожен регіон більш детально.

В західному регіоні розглянуто 93 родовищ. З них шість відносяться до великих, вісім – до середніх і 77 – до дрібних. Найбільше родовищ у

Більче-Волицькому (46) та Бориславсько-Покутському (39) нафтогазоносному районах. Структурну схему Західного нафтогазоносного регіону наведено на рис. 1.2.

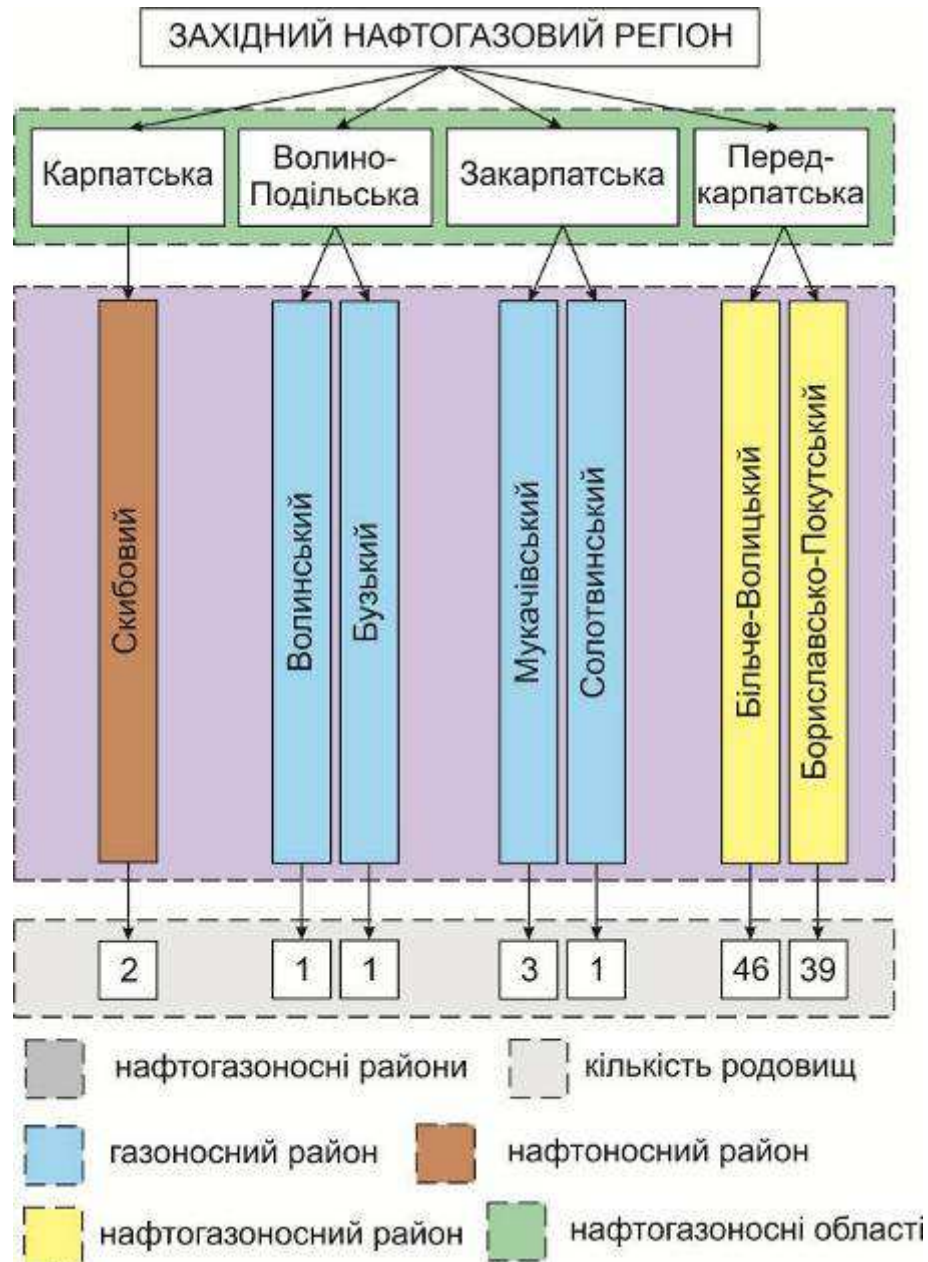


Рисунок 1.2 – Схема Західного нафтогазоносного регіону

У Закарпатській газоносній області відомо чотири газових родовища, в Карпатській – два нафтових і Волино - Подільській – два газових родовища.

У Волинсько-Подільській НГО відкрито лише два газових родовища по одному в кожному регіоні. Є підстави вважати, що при подальшому вивченні кількість їх збільшиться за рахунок розширення стратиграфічного

діапазону. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 105 діб, промерзання ґрунту 0,7 – 1 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $2,7^{\circ}\text{C}$. У Більче-Волицькому НГР з 46 родовищ: 39 газові, 5 газоконденсатні і тільки два нафтові. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 105 доби, промерзання ґрунту 0,7 – 1 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $2,8^{\circ}\text{C}$. Бориславсько-Покутський НГР є переважно нафтоносним: з 39 відкритих тут родовищ 27 нафтові, 4 нафтогазові та 5 нафтогазоконденсатні і лише два - газоконденсатні. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 103 доби, промерзання ґрунту 0,7 – 1 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $2,6^{\circ}\text{C}$.

У Скибовому районі Карпатської НГО відомі лише два невеликі нафтові родовища. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 106 доби, промерзання ґрунту 0,6 – 0,9 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $1,1^{\circ}\text{C}$. З чотирьох газових родовищ, пов'язаних з Закарпатською ГО, три припадає на Мукачівський і одне - на Солотвинський ГР. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 70 діб, промерзання ґрунту 0,4 – 0,8 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $0,9^{\circ}\text{C}$.

Всього по західному нафтогазовому регіону: 31 нафтові, 4 нафтогазові, 6 нафтогазоконденсатні, 44 газові та 6 газоконденсатні родовища. Структурну схему Східного нафтогазоносного регіону наведено на рис. 1.3.

Стосовно Східного нафтогазового регіону, найбільше родовищ у Талалаївсько-Рибальському – 46, Глинсько-Солохівському – 50 та Руденківсько-Пролетарському – 31 нафтогазоносному районах. У

Антонівсько-Білоцерківському нафтогазоносному районі відомо два родовища, північного борту – 20.

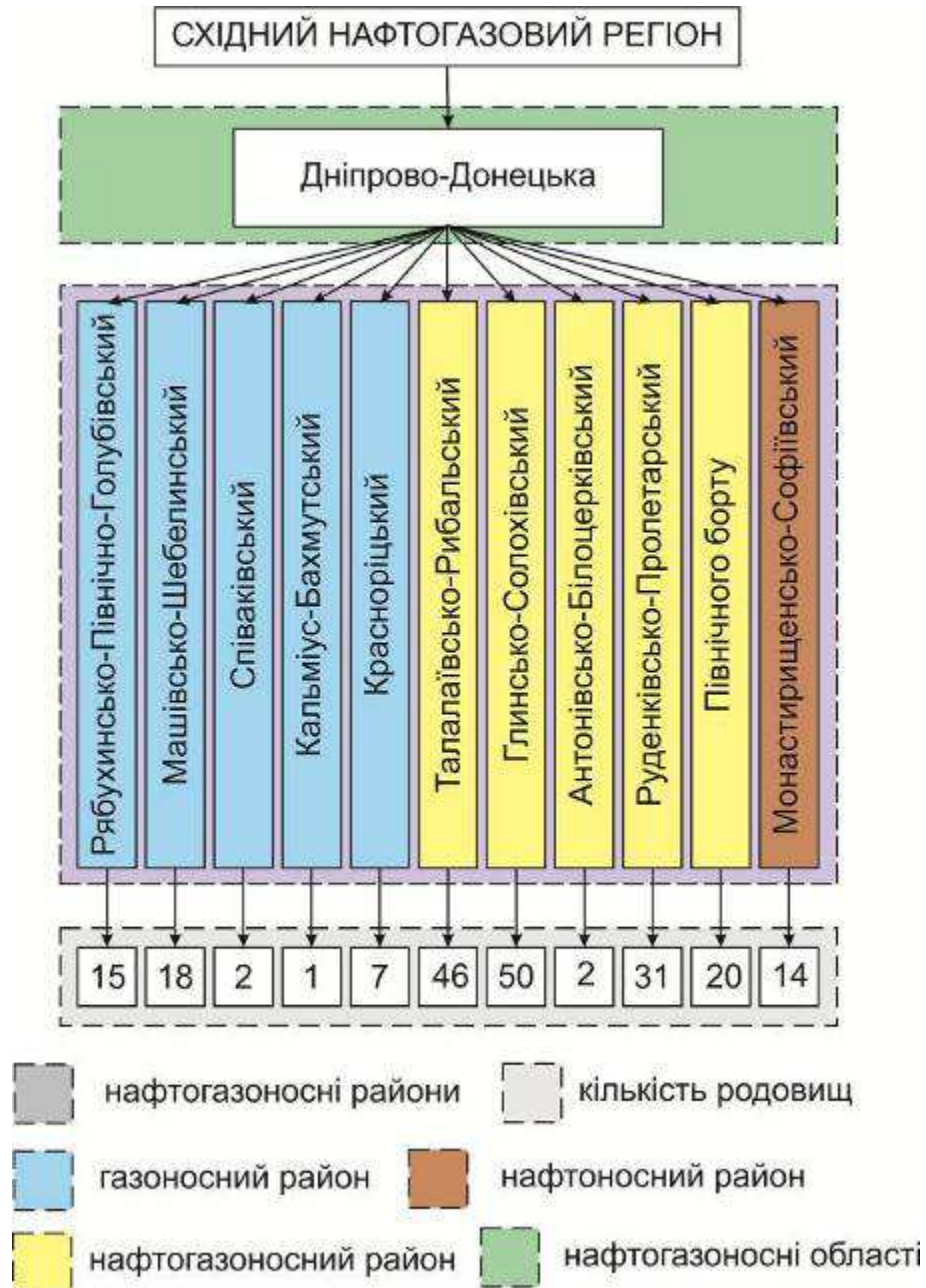


Рисунок 1.3 – Схема Східного нафтогазоносного регіону

В газonosних районах: Рябухинсько-Північно-Голубівський – 15, Машівсько-Шебелинський – 18, Співаківський – 2, Кальміус-Бахмутський – 1, Красноріцький – 7 родовищ. На Монастирищенсько-Софіївському нафтоносному районі – 14 родовищ.

У Талалаївсько-Рибальському НГР є переважно нафтоносним: з 46 відкритих тут родовищ 11 нафтових, 19 нафтогазоконденсатних 14

газоконденсатних і лише два – газові. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 128 діб, промерзання ґрунту 0,9 – 1,5 м. У Глинсько-Солохівському НГР: з 50 відкритих родовищ 3 нафтових, 2 нафтогазових, 13 нафтогазоконденсатних 32 газоконденсатних і лише одне – газове. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 125 діб, промерзання ґрунту 0,7 – 1,3 м.

У Руденківсько-Пролетарському НГР: з 31 відкритих родовищ 2 нафтогазових, 9 нафтогазоконденсатних 19 газоконденсатних і лише одне – газове. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 120 діб, промерзання ґрунту 0,8 – 1,1 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $3,9^{\circ}\text{C}$. У Антонівсько-Білоцерківському НГР: з 2 відкритих родовищ 1 нафтогазове, 1 нафтове. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 124 діб, промерзання ґрунту 0,7 – 1,3 м.

У НГР північного борту: з 20 відкритих родовищ 4 нафтогазоконденсатних, 11 газоконденсатних, 3 газових. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 125 діб, промерзання ґрунту 0,8 – 1,4 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус $5,1^{\circ}\text{C}$. У Рябухинсько-Північно-Голубівському ГР – 15 газоконденсатних родовищ. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 126 діб, промерзання ґрунту 0,8 – 1,4 м.

У Машівсько-Шебелинському ГР – 16 газоконденсатних 1 – нафтогазоконденсатне, 1 – газове родовище. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній території 125 діб, промерзання ґрунту 0,8 – 1,4 м.

У Співаківському ГР – 2 газоконденсатних, 1 – газове родовище. Тривалість періоду з середньодобовою температурою $< 0^{\circ}\text{C}$ на даній

території 125 діб, промерзання ґрунту 0,8 – 1,4 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус 5 °С. У Кальміус-Бахмутському ГР – 1 – газове родовище. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 122 діб, промерзання ґрунту 0,7 – 1,3 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус 4,5 °С. У Красноріцькому ГР – 5 газоконденсатних, 2 – газових родовища. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 117 діб, промерзання ґрунту 0,8 – 1,4 м. У Монастирищенсько-Софіївському нафтоносному районі – 14 нафтових родовищ. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 126 діб, промерзання ґрунту 0,7 – 1,2 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус 4,6 °С.

У Південному регіоні відкрито 42 родовища, з них 10 нафтових, 12 газоконденсатних і 20 газових. 10 родовищ розміщено в акваторіях Чорного та Азовського морів. Найбільша кількість родовищ – 20 (13 на суші і 7 на акваторії) приурочена до Чорноморсько-Північно-Кримського району, дещо менше – 14 (13 на суші і 1 на акваторії) – до Індоло-Кубанської області. У Переддобруджі відомі 2 нафтових родовища, у Центральноазовському районі – 2 газових і у межах Таврійського – 1 газове. Структурну схему Південного нафтогазоносного регіону наведено на рис. 1.4.

У Причорноморсько-Кримській нафтогазоносній області – 2 нафтових, 12 – газових, 10 – газоконденсатних родовищ. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 55 діб, промерзання ґрунту 0,3 – 0,6 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус 0,8 °С.

В Індоло-Кубанській нафтогазоносній області – 6 нафтових, 5 – газових, 2 – газоконденсатних, 1 - нафтогазове родовище. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 16 діб.

Середня температура повітря в холодний період року плюс 0,5 °С. У Переддобрудзькій нафтогазоносній області – 2 нафтових родовища. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 78 діб, промерзання ґрунту 0,4 – 0,5 м. Середня температура повітря в холодний період року мінус 1,4 °С.

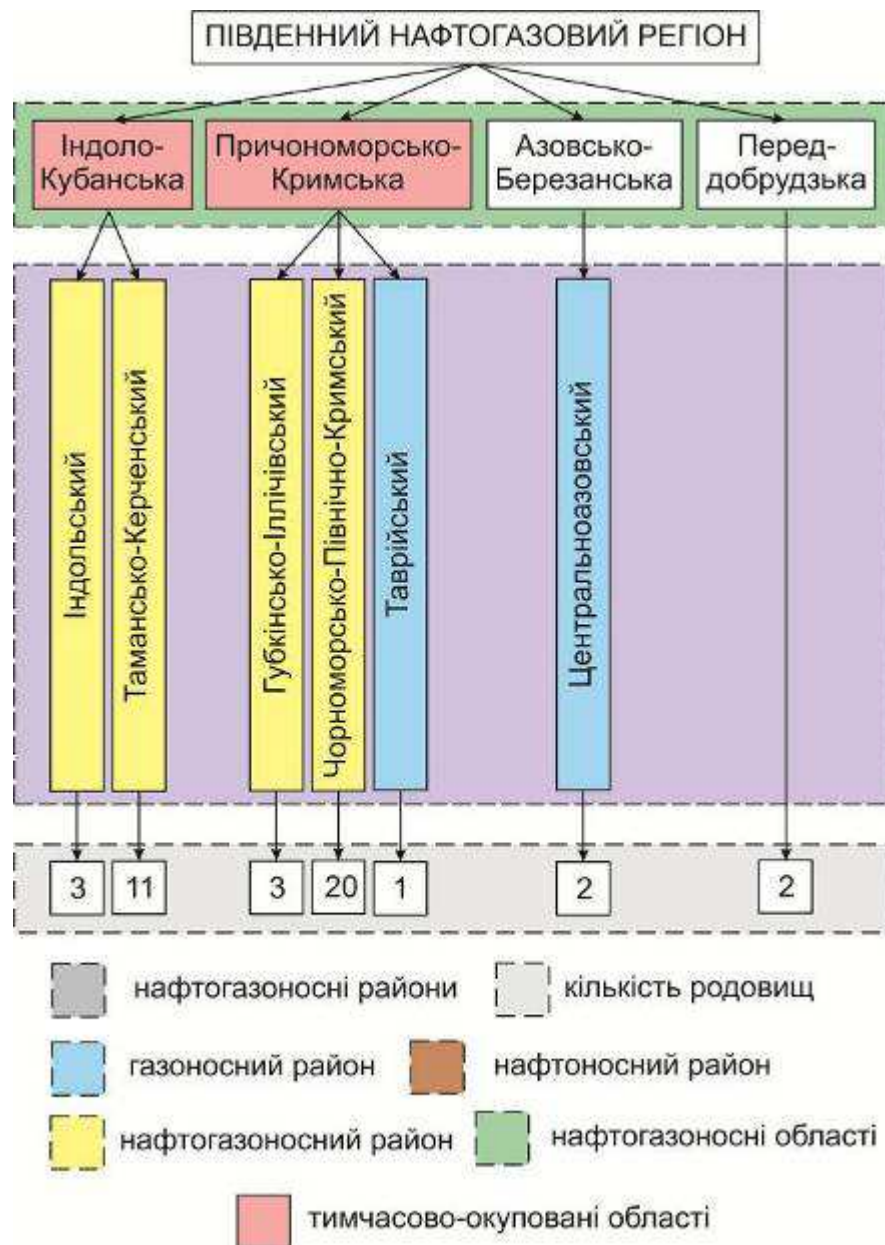


Рисунок 1.4 – Схема Південного нафтогазоносного регіону

В Азово-Березанській газonosній області – 2 газових родовища. Тривалість періоду з середньодобовою температурою < 0 °С на даній території 94 діб, промерзання ґрунту 0,6 – 0,9 м. Середня температура

повітря в холодний період року мінус 2,8 °С.

За вище описаними даними сформовано дані по нафтогазоносних регіонах (виключаючи південний регіон оскільки більшість родовищ знаходяться на тимчасово окупованій території України) (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Основні характеристики нафтогазоносних регіонів України

Регіон	Область	Район	Кількість холодних днів, діб	Середня температура холодного періоду, °С
1	2	3	4	5
Східний	Дніпрово-Донецька	Рябухинсько-Північно-Голубівський	126	-5,2
		Машівсько-Шебелинський	125	-5,1
		Глинсько-Солохівський	125	-4,8
		Талалаївсько-Рибальський	128	-4,4
		Руденківсько-Пролетарський	120	-3,9
		Красноріцький	117	-4,2
Східний	Донецька	Північного борту	125	-5,1
		Співаківський	125	-5
		Кальміус-Бахмутський	122	-4,5
	Донецька	Антонівсько-Білоцерківський	124	-4,8

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5
Західний	Передкарпатська	Більче-Волицький	105	-2,8
		Бориславсько-Покутський	103	-2,6
	Закарпатська	Солотвинський	70	-0,9
		Мукачівський		
	Волино-Подільська	Бузький	105	-2,7
		Волинський		
Південний	Індоло-Кубанська	Індольський	16	+0,5
		Тамансько-Керченський		
	Причорноморсько-Кримській	Губкінсько-Іллічівський	55	-0,8
		Таврійський		
		Чорноморсько-Північно-Кримський		
	Азово-Березанський	Центральноазовський	94	-2,8
	Переддобрудзькій		78	-1,4

За даними таблиці можна зробити висновок, що Південний нафтогазовий регіон та частина Західного регіону Закарпатської області є найтеплішим, а в Східному нафтогазовому регіоні спостерігається найтриваліші періоди з температурою навколишнього середовища нижче 0 °С.

Газотранспортна система промислових трубопроводів Східного

нафтогазопромислового регіону складає близько 3,5 тис. км [6], приблизно 200 км викидних ліній газових свердловин. На родовищах Західного нафтогазового регіону протяжність промислових трубопроводів по яких пропускають газ становить 250 км . При спорудженні даних трубопроводів, які були змонтовані в радянські часи використовувалися марки сталі 10 і 20 або Ст2 і Ст3 17ГС; у східних районах здебільшого 17ГС; в західних областях Ст20 та Ст3. Для прокладання промислових трубопроводів в даний час використовуються також 16ГС, 15ГС.

Таким чином для проведення досліджень нами було обрано сталі 17ГС та Ст20, які пропрацювали понад 20 років, що дало можливість охопити більшість території на якій споруджені дані трубопроводи.

Робочі тиски змінюються в широкому діапазоні від кількох МПа до декількох десятків. Середні значення робочого тиску для Східного нафтогазового регіону дещо більші ніж на Західному, за рахунок пізнього освоєння даного регіону. Величинами значин експлуатаційних тисків магістральних трубопроводів дає змогу стверджувати про сприятливі умови утворення газових гідратів.

1.2 Аналіз основних чинників відмов трубопроводів

Задача забезпечення надійної та безпечної експлуатації трубопроводів, які транспортують нафту та газ до споживача, є важливим стратегічним напрямком стабільного розвитку будь-якої держави. Багато в чому це залежить від результатів аналізу відмов і руйнувань в системі магістрального трубопровідного транспорту. Тільки комплексний підхід до даного питання може дати реальну картину причин, які призводять до порушення стійкого режиму експлуатації.

Базуючись на вітчизняному та закордонному досвіді, проведений огляд причин виникнення аварійних ситуацій в системі трубопроводів

дозволив виявити основні групи факторів, згідно з якими проводилася класифікація причин аварійних випадків [20-24].

Корозія є причиною майже 50% всіх аварій трубопроводів в країнах із розвинутою промисловістю (табл. 1.2) [25, 26]. Корозія представляє собою хімічну чи електрохімічну реакцію між матеріалом, зазвичай металом, та його навколишнім середовищем. Корозія викликає погіршення характеристик металу [27].

Таблиця 1.2 – Аналіз відмов у роботі трубопроводів спричинених різними факторами

Причина	(%)			
	Північна Америка		Азія	Європа
	Нафта	Газ	Газ	Газ
Корозія	19,26	41,25	57	31
Сили природи	-	-	12	-
Дефект зварювання	8,61	-	15	-
Неналежна експлуатація	3,28	-	-	5
Дефект труби	4,51	-	8	12
Зовнішнє пошкодження	23,36	28,75	4	23
Неналежне функціонування обладнання	9,02	11,25	-	-
Будівельні дефекти	-	-	-	29
Інше	31,97	18,75	4	-

Процес представляє собою електролітичну дію, в якій речовини, що збільшують концентрацію йонів водню (H^+), такі як кислоти чи солі кислот, стимулюють їх, а ті речовини, які збільшують гідроксид-іон (OH^-), інгібують

їх. Корозія трубопроводу розподіляється на внутрішню та зовнішню корозію. Якщо на розвиток зовнішньої корозії діють умови навколишнього середовища [28], внутрішня корозія, головним чином, спричиняється речовиною, що проходить через трубопровід та залежить від геометричних характеристик труби. Корозія також може бути спричинена чи посилена діяльністю мікроорганізмів, які живуть в / на стінках труби [29, 30].

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), сірководень (H_2S), вуглекислий газ (CO_2) чи хлорид-іон (Cl^-). З точки зору масової частки, O_2 розчиняється більше у відношенні до звичайної сталі порівняно з CO_2 чи H_2S [31]. 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.

1.3 Хімічні та електрохімічні чинники корозії

При електрохімічному процесі відбувається передача електронів від однієї хімічної речовини до іншої. Атоми металу віддають електрони через реакцію окислення (1.1), яка відбувається на аноді [32] чи реакцію відновлення (1.2), яка відбувається на катоді [33].



Більшість металів піддаються корозії в кислих розчинах, які мають високу концентрацію йонів водню (H^+), який відновлюється до газоподібного газу H_2 за допомогою процесу відновлення (1.2.)



В кислому розчині з розчиненим киснем відновлення проходить у відповідності з рівнянням 1.3 [34], у випадку розчиненого кисню в нейтральному чи основному розчині, відновлення відбувається згідно з рівнянням 1.4 [35].



У випадку з багатовалентними іонами, відновлення відбувається зменшенням валентного стану через прийняття електрону (1.5) чи повним відновленням із стану іону до нейтрального металічного стану (1.6). Одночасно можуть проходити два чи більше процесів відновлення.



Однак корозія, спричинена хімічною реакцією, не включає в себе передачу електронів. У цьому випадку, метал піддається дії розведеної кислоти (наприклад, HCl) для виділення газоподібного водню (1.7)



1.3.1 Основні види корозії трубопровідної сталі

Корозія зазвичай класифікується трьома основними категоріями, корозія, що спричиняється біохімічною активністю мікроорганізмів може

бути віднесеною до четвертої групи. До першої групи відносять ті, які легко ідентифікуються при візуальній перевірці, до цієї категорії належать: рівномірна корозія, корозія з урахуванням локалізації та електрохімічна корозія. До другої групи належать ті види корозії, для ідентифікації яких потрібне подальше вивчення. До цієї групи належать: ерозійна корозія, кавітаційна корозія, фретинг-корозія (ці три класифікуються як корозія швидкості), міжкристалічна корозія та безсплавна корозія. До третьої групи належать корозія з розтріскуванням та корозія, що виникає під дією високої температури; їх наявність можна підтвердити лише за допомогою мікроскопу. Окрім цих трьох груп існує ще окрема корозія, що спричинена впливом іонів водню [36]. Кожна корозійна група має особливі умови активізації.

Точкова та щілинна корозії об'єднують схожі механізми виникнення, основною причиною їх виникнення є стояча вода, Cl^- та O_2 чи CO_2 . Вони обмежуються до однієї точки чи маленької ділянки і розвиваються у локалізованих зонах на металічній поверхні [37]. Результатом цього стає розвиток порожнин чи отворів, які можуть представляти собою як глибокі порожнини маленьких діаметрів, так і відносно неглибокі вдавлення у матеріалі (рис. 1.5 та 1.6) [38].

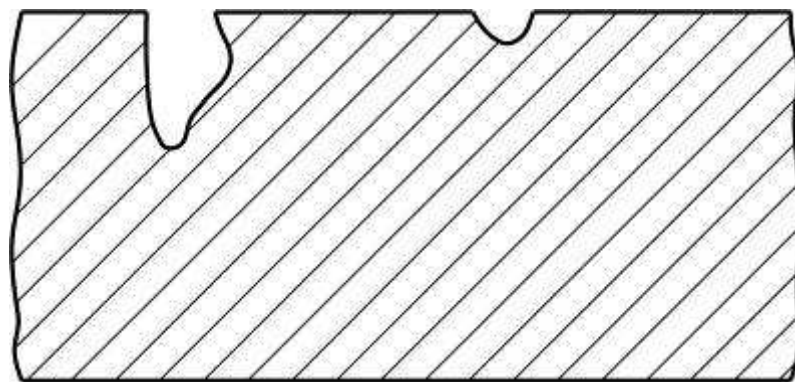


Рисунок 1.5 – Метал під дією точкової корозії

Точкова корозія часто спостерігається як в прісному, так і в кислому середовищі. Цю корозію дуже складно виявити, передбачити чи попередити на стадії конструювання трубопроводу. В процесі її поступового утворення,

продукти корозії покривають порожнини, таким чином, дуже легко не помітити маленьку вузьку точку. Однак ця маленька точка може зруйнувати структуру цілого трубопроводу.

Щілинна корозія утворюється при контакті з прилеглою ділянкою одного чи різних металів з неметалічним матеріалом. Коли таке трапляється, інтенсивність корозійного руйнування, зазвичай, більш значна у порівнянні з оточуючими зонами однієї поверхні [39].

Найчастіше вона утворюється під закритою зоною: під прокладками, шайбами, ізоляційним матеріалом, кріпильними деталями, поверхневим осадом, розірваним покривом, різьбою, з'єднаннями внапуск та фіксаторами.



Рисунок 1.6 – Метал під дією щілинної корозії

Хлорид-іони та робоча температура впливають на утворення точкової корозії, таким чином, трубопроводи найбільше страждають від цього типу корозії, оскільки пластова вода містить хлорид натрію, який може потрапляти з резервуару разом з вологим газом. Стояча рідина всередині труб також може ініціювати розвиток точкової корозії та щілинної корозії, особливо, якщо частки випадають з рідини.

Корозійне розтріскування (рис. 1.7) може розвиватись прискореними

темпами під впливом залишкової внутрішньої напруги в металі чи зовнішньої напруги [40]. Залишкова напруга виникає при деформації під час виробництва, при нерівномірному охолодженні після високої температури та від внутрішньої структурної зміни, тобто, зміни об'єму.

При корозійному розтріскуванні, складна форма тріщини повторює форму стику між зернами у вигляді ламаної лінії. В трубопроводі може виникнути багато тріщин, отже, вивчати принципи розвитку корозійного розтріскування в трубопроводі є дуже важливим в аспекті оцінки безпеки трубопроводу.

Ерозійна, кавітаційна та фретинг-корозії виникають внаслідок високої швидкості потоку рідини всередині труби.

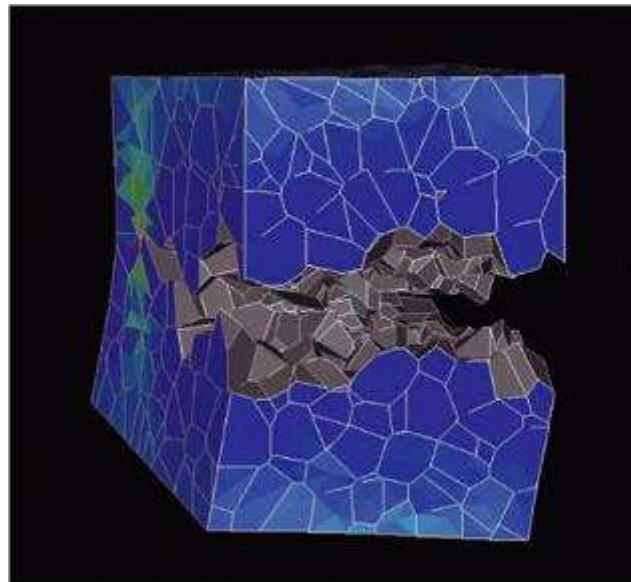


Рисунок 1.7 – Тривимірне зображення форми корозійного розтріскування

Кавітаційна корозія (рис. 1.8) спричиняється руйнуванням бульбашок, що утворюються в зонах низького тиску в рідині, що транспортується [41, 42, 43].

Рідина, що переноситься на дуже великій швидкості, піддається перепаду тиску в точці розриву неперервності потоку, особливо на стиках та колінах трубопроводу. Це призводить до утворення бульбашок газу та пари (вакуумні бульбашки) в потоці вибухають всередину при ударі о металічну

поверхню і створюють вибухову хвилю, достатньо сильну для видалення захисних плівок. Після цього, темпи росту кавітаційної корозії швидко ростуть на механічно пошкодженій поверхні шляхом реакції між оголеною поверхнею труб та кислотним вмістом рідини.



Рисунок 1.8 – Кавітація лопаті крильчатки насоса з нікелевого сплаву під дією кислоти HCl

Ерозійна корозія, як руйнування металу шляхом тертя, спричинена відносним рухом/потокком рідини чи газу (з чи без завислих твердих часток в трубі) об металеву поверхню (рис 1.9).



Рисунок 1.9 – Ерозійно-корозійне пошкодження у вигляді підкови в мідному трубопроводі.

Ерозійно-корозійне пошкодження виникає від постійного бомбардування часток об поверхню стінки труби. Цей процес поступово

видаляє захисну плівку поверхні чи окиснення металу з металічної поверхні, піддаючи поверхню дії ерозійної корозії. Також певний вплив мають такі фактори, як турбулентність, кавітації, бомбардування часток та гальванічні ефекти; їх вплив погіршує ступінь ерозійної корозії, що, в кінцевому результаті, призводить до швидкого руйнування трубопроводу [44].

Ерозійна корозія входить в п'ять найрозповсюдженіших форм корозійного пошкодження в нафтогазовій промисловості [45]. В галузях промисловості, в яких здійснюється транспортування шламів та інших рідин, з застосуванням морських технологій, витрачають мільйони фунтів щороку для відновлення матеріальної шкоди від цього типу корозії [46].

Загальна корозія (рис 1.10) є формою корозії, що спричиняє найменше шкоди, оскільки її виникнення можна передбачити, якщо знати швидкість корозії [47].



Рисунок 1.10 – Загальна корозія конструкційної сталі

Це корозійний процес, що виражається в рівномірному зменшенні товщини, яке зазвичай відбувається на металічних поверхнях з однорідним хімічним складом та мікроструктурою. Оскільки корозія розподіляється рівномірно на всій поверхні металічного компоненту, її можна

контролювати за допомогою катодного захисту, використанням захисних шарів фарби чи визначенням корозійного допуску.

1.4 Газові гідрати, як кородуючий чинник трубопроводу

Однією з найменш досліджених є корозія під дією газових гідратів. Сформовані гідрати можуть закупорювати трубопроводи, підводні лінії транспортування, а в випадку газового викиду під час буріння, гідрати можуть утворюватися в стояку свердловини в противикидному превенторі 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.

Газові гідрати мають здатність ініціювати розвиток різних типів корозії у внутрішній частині трубопроводів природного газу шляхом фізичних, хімічних та електрохімічних процесів, що мають місце на стадії гідратоутворення, визначено розміри гідратів та період контакту з поверхнею труби [43]. Кислотні гази (H_2S , CO_2 та Cl), які входять до складу гідрату, несуть відповідальність за корозію. Вода теж є корозивним агентом. На кожному етапі гідратних процесів, взаємодія та реакція мають місце між складовими гідрату та внутрішньою стінкою труби, що ініціює розвиток корозії.

На різних етапах утворення, рідина перетворюється із рідкого стану у напівтвердий гідрат, нарешті, у твердий гідрат. Впродовж кожного з цих етапів, постійна і неперервна взаємодія між фазою гідрату та стінкою труби може спричинити виникнення кавітацій, ерозії, точкової корозії, корозійного розтріскування.

На першому етапі утворення газового гідрату представляє собою напівтвердий стан, гідратні пробки мають рідину всередині порожнин. Вони легко руйнуються при ударі об жорстку поверхню, тобто, стінку труби, таким чином, спричиняючи розвиток кавітаційної корозії.

З часом, гідрати поступово переходять з напівтвердого стану до твердого. При русі на високій швидкості, ці грудки бомбардують внутрішню поверхню стінки труби, спричиняючи ерозію.

Таким же чином, грудки гідрату з часом скупчуються і утворюють більші за розміром пробки, це, в свою чергу, вимагає більше затрат на транспортування газу вздовж поверхні стінки труби. Цей рух індукує відносний рух між стінкою труби та гідратною пробкою і активізує розвиток великомасштабної ерозійної корозії.

Гази CO_2 та/чи H_2S зі складових газу, а також іони Cl^- (та іноді оцтова кислота (CH_3COOH)) з води утворення завжди вступають в реакцію з наявною водою в процесі гідратоутворення. Це призводить до утворення кислотних розчинів, які з часом розпадаються на окремі продукти корозійного електролізу (1.8, 1.9), які вступають в активну реакцію з внутрішньою поверхнею труби в процесі затвердіння гідратів чи плавлення (при вилученні гідратів).



З часом, корозійні реакції активізуються під дією цих компонентів шляхом електрохімічних реакцій до виникнення електрохімічної та електролітичної корозії.

Вивчення проблеми газових гідратів пояснюється такими причинами:

а) намаганням зменшити експлуатаційні витрати на попередження

гідратуутворення у свердловинах і газопромислових системах за рахунок переходу на нові енерго- та ресурсощадні та екологічно чисті технології;

б) освоєнням родовищ вуглеводнів, розташованих у складних природних умовах (глибоководний шельф, полярні регіони), де проблема техногенного гідратуутворення різко загострюється;

в) активізацією пошуків альтернативних джерел вуглеводневої сировини, особливо в країнах, бідних ресурсами енергоносіїв (газові гідрати відносяться до так званих нетрадиційних джерел вуглеводнів);

г) необхідністю оцінки ролі газових гідратів у поверхневих шарах геосфери у зв'язку з їх можливим впливом на глобальні кліматичні зміни.

Природні газові гідрати можуть утворювати накопичення (аж до формування газогідратних покладів у надрах суходолу і під дном моря), які мають у перспективі промислове значення, а також перебувати в розсіяному стані. Ідентифіковано новий тип розсіяних газових гідратів у зоні вічномерзлих порід – реліктові газові гідрати, які збереглись завдяки ефекту самоконсервації – ефекту повільного розкладання (аж до повної зупинки) гідратів метану та інших газів за температур нижче -2°C при зниженні тиску газу-гідратуутворювача нижче від тиску 3-фазової рівноваги системи газ - лід - гідрат і покривання поверхневою плівкою (кожухом) льоду, яка запобігає або різко сповільнює подальше його розкладання. У результаті цього взірець газового гідрату тривало зберігається в метастабільному (від грец. *μετα* – префікс, що означає проміжне становище, зміну, перетворення; обмежено стійкий) стані. У ряді випадків природні газові гідрати розглядаються як серйозний ускладнюючий фактор, що призводить до технологічних труднощів при бурінні і експлуатації свердловин на нафту і газ, при спорудженні плавучих платформ тощо. Ряд природних катаклізмів і так званих загадкових явищ знаходить «газогідратне пояснення» (наприклад, Бермудський трикутник, підводні зсуви та обвали тощо) [48, 49].

1.4.1 Процес утворення газового гідрату

Газові гідрати - це тверді сполуки у формі кристалів з кристалічною решіткою, що утворюються фізичною комбінацією молекул води з маленькими молекулами вуглеводню та не вуглеводневими компонентами за умов високого тиску та низької температури під дією слабких сил Ван-дер-Ваальса (сила міжмолекулярної взаємодії) та властивостями води до утворення водневого зв'язку [50, 51]. Кристалічна структура стабілізується інкапсульованою речовиною з меншим молекулярним діаметром, наприклад CH_4 та C_2H_6 [52], яка утримується в мікропорожнинах кристалічної решітки основної речовини - води (господар) (рис 1.11) [53].

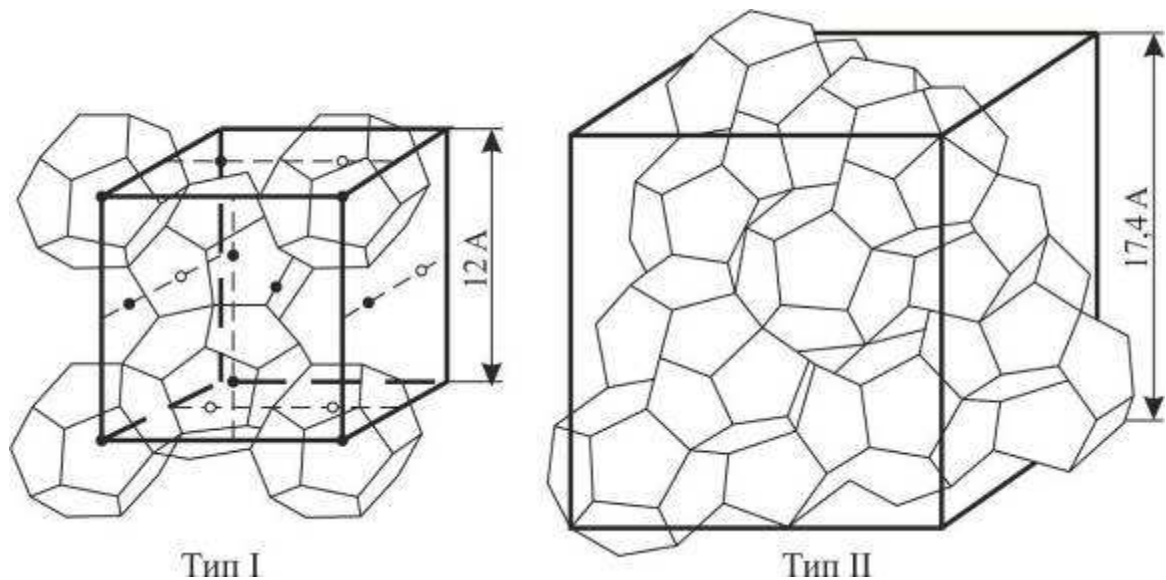


Рисунок 1.11 – Розташування молекул в решітці структур типу I та II

Типовий гідрат складається з 90% H_2O , інші компоненти складають решту 10% [54]. Так, при 1 МПа газ етан може утворювати газові гідрати при температурі нижче 40°C , а при 3 МПа може легко утворювати гідрат при температурі нижче 14°C [55]. В газопроводах часто існують термодинамічні придатні умови для цього утворення, оскільки газ транспортується під високим тиском та низьких температурах навколишнього середовища в холодні періоди року.

Гідрати мають величезний вплив на забезпечення потоку та безпеки в

нафто - та газопроводах через їх фізичні властивості; це обумовлено тим, що до їхньої структури входять нетекучі кристалічні тверді тіла, які роблять їх щільніше типової рідини [56].

Гідрати зазвичай поділяються на групи типу I, типу II та типу H в залежності від їхніх структур [57], однак тип I та тип II зустрічаються найчастіше в трубопроводах природного газу. Тип I, зі структурами додекаедру (12-бічний поліедр) та тетракайдекаедру (14-бічний поліедр) представляє собою найпростіший тип хімічної формули гідрату (рис 1.11). Зазвичай він утворюється з CH_4 , C_2H_6 , CO_2 та H_2S [58, 59], та складається з 14 молекул води та виражається теоретичною формулою $X \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$, де X - є утворювачем.

Тип II, зі структурами додекаедру та гексакайдекаедру (16-бічний поліедр) утворюють N_2 , C_3H_8 та *i*- C_4H_{10} , він складається з 136 молекул води, теоретичний склад - $X \cdot 5 \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ та $X \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ [60, 61]. N_2 займає маленьку та велику клітку (комірку), два інших займають лише великі клітки через свій розмір.

Гідрат типу H утворюється лише за умови присутності двох утворювачів, що складаються з маленьких молекул (головним, чином, метан) та великих молекул (2-метилбутан, 2-2 метилбутан, циклогексан та ін.); ці великі молекули рідко присутні в природному газі.

Що стосується розмірів, розмір молекул CH_4 , H_2S та CO_2 знаходиться в діапазоні між 4,4-5,4 Å. Ці розміри є достатньо малими для того, щоб займати маленькі та великі клітки для утворення гідрату типу I. Розмір C_2H_6 знаходиться в діапазоні 5,6-5,8 Å і відповідає лише великій клітці решітки, він також утворює гідрат типу I. C_3H_8 та *i*- C_4H_{10} з розмірами 6,0-6,9Å можуть займати лише великі клітки решітки та утворювати гідрат типу II.

Як відомо, молекули води, у порівнянні з іншими молекулами із схожими характеристиками, можуть виявляти незвичайні властивості при температурі кипіння, ентальпії випаровування та розширення після

замерзання. Це пояснюється присутністю двох незв'язаних (вільних) пар електронів (з кисню), які наводять електростатичні заряди на молекули, що призводить до утворення водневого зв'язку. Хоча водневий зв'язок також присутній в спиртах та сполук з воднем групи 6 Å, він особливо міцний в воді [62, 63]. Завдяки цій властивості вода утворює гідрати. Завдяки цьому зв'язку, молекули води, в якості основної речовини (господар), вишиковуються в регулярній орієнтації, а молекули другорядної речовини (гість) (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , Cl_2 , H_2S , CO_2 і т.д.) стабілізують орієнтовані молекули за допомогою сил Ван-дер-Ваальса (які мають бути достатньо сильними) для осаду твердої суміші, яка називається гідратом [64], однак між молекулами комплексу гість-господар зв'язку не має.

Розчинність молекули-гостя також є надзвичайно важливим фактором, оскільки вона не повинна добре розчинятись у воді [65, 66]. CO_2 , H_2S та SO_2 досягають верхніх меж розчинності в воді, а аміак та HCl із значною розчинністю в воді гідратів утворювати не можуть.

Гідратоутворення підсилюється під впливом турбулентності (швидкість та змішування), центрів утворення зародків та незв'язаної води [67-69]. Зазвичай газ транспортується на високій швидкості, що спричиняє перемішування по всій довжині трубопроводу через режим потоку. В кінці шляху газ проходить через звуження на дроселях, де відбувається перепад температури під дією ефекту Джоуля-Томсона (розширення газу при його охолодженні), як наслідок, відбувається гідратоутворення [70]. Наявність зварних точок (патрубків, трійників і т.д.), бруду, луски, щілин та пісків також можуть утворювати центри утворення зародків, а незв'язана вода виступає в ролі посилюючого агенту, оскільки область контакту газу та води є гарною точкою утворення зародків гідратів.

Гідрат зазвичай утворюється у вигляді крихітних частинок на стику фаз води та вуглеводню. Ці водяні краплі, покриті гідратованою кіркою (нальотом) починають розростатись, якщо їх швидко не вилучити до того, як

вони утворюють більші маси гідрату, що призведе до збільшення в'язкості шламу і подальшого блокування (закупорці) лінії.

1.4.2 Запобігання та мінімізація утворення гідратів

Для утворення гідратів потрібні три умови: низька температура та високий тиск зі значеннями точок утворення, які залежать від складу газу, присутності утворювача (чи гостя), а також відповідна кількість води. Одну з цих трьох умов необхідно вилучити для запобігання гідратуутворенню. Однак через те, що утворювачі представляють собою бажані продукти, їх не можна вилучити з резервуару. Отже, треба працювати з двома іншими умовами.

Оскільки гідратуутворенню повністю запобігти не можна, всі зусилля в промисловості орієнтовано на інгібування утворення та/чи запобігання його скупчення за допомогою використання хімічних речовин, відомих як інгібітори гідратів. Ці інгібітори поділяють на наступні категорії: термодинамічні, кінетичні та антикоагулянти в залежності від їх інгібуючих властивостей [71, 72].

Термодинамічні інгібітори – це спирти та гліколі (обидва є полярними розчинниками), а також іонні солі інгібують, зменшуючи точку замерзання. При потрібній концентрації, ці хімічні речовини ефективно зміщують термодинамічну рівновагу шляхом зниження температури точки утворення чи шляхом збільшення тиску. Спирти, що використовуються в газовій промисловості, це - метанол, етанол та гліцерин; гліколі представлені етиленгліколем, діетиленгліколем та триетиленгліколем. Йонні солі, що застосовуються: NaCl, CaCl₂, NaBr, K₂CO₃, KBr та KCl [73].

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 у 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 імовірністю можуть завдати шкоди навколишньому середовищу [74].

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°C до $+6^{\circ}\text{C}$.

1.5 Конкретизація задач дослідження

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

Тому актуальною задачею є аналіз причин виникнення позаштатних ситуацій в наслідок утворення газогідратів, зокрема, внутрішньотрубної корозії та встановлення 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.

Проте на даний час системних досліджень впливу гідратуутворення на внутрішньотрубну корозію викидних ліній свердловин не проводилося. Для

вирішення цієї науково-практичної проблеми потрібно виконати наступні завдання:

1. Розробити методику фізичного моделювання впливу газового гідрату на матеріал трубопроводу.
2. Розробити математичну модель впливу газового гідрату на внутрішньотрубну корозію.
3. Встановити закономірності сумісно впливу корозивного середовища, механічних напружень та гідратоутворення на корозію та довговічність промислових трубопроводів.
4. Визначити коефіцієнти впливу газового гідрату на швидкість корозійних процесів.
5. Провести ранжування родовищ нафтогазових регіонів України за ризиком виникнення аварійних ситуацій внаслідок спільної дії пластових вод та гідратоутворення.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ФІЗИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ НА КОРОЗІЮ ПРОМИСЛОВИХ ТРУБОПРОВІДІВ

Значна частка у забрудненні довкілля та негативному впливі на екологічну ситуацію належить світовому паливно-енергетичному комплексу, і його частині – паливно-енергетичному комплексу України. Однією з багатьох причин погіршення екологічної ситуації є відмови та аварії нафто- та газопроводів.

У зв'язку зі старінням газотранспортної мережі та послабленням державного контролю за її безпекою у останні роки, на жаль, спостерігається збільшення кількості аварій на газопроводах України (розрив труб через просідання ґрунту, утворення корозійних щілин, деформація трубопроводів, спричинене зсувами, повеннями тощо).

Забезпечення безпеки функціонування магістральних газопроводів, нафто- і продуктопроводів, а також трубопроводів на нафтових промислах в основному залежить від надійності їх захисту від ґрунтової корозії та корозії під напруженням, а також хімічної корозії, спричиненої транспортованим продуктом. Це підтверджує статистика відмов і аварійних ситуацій на трубопроводах внаслідок корозії. Магістральні трубопроводи мають комплексний захист від корозії –ізоляційне покриття та засоби електрохімічного захисту (ЕХЗ). Відмови і аварії внаслідок корозії, які виникають на сьогоднішній день, перш за все пов'язані з невисокою якістю ізоляційних матеріалів, що застосовувалися при будівництві в попередні роки, та недосконалістю систем ЕХЗ [75-77].

Необхідно розробити новітні методики лабораторного моделювання

роботи трубопроводу для визначення причин відмов та розробки способів запобігання позаштатним ситуаціям.

2.1 Методика вивчення впливу газового гідрату на матеріал трубопроводу

В процесі багаторічної експлуатації матеріал трубопроводу істотно змінює свої фізико-механічні властивості, що призводить до формування в конструкції трубопроводу складнопрогнозованого і важкоконтрольованого напружено-деформованого стану, дослідження якого представляють науковий та практичний інтерес. Важливого значення набуває створення перспективних методичних підходів, заснованих на моделюванні роботи елементів конструкції, забезпечуючи при цьому ефективний контроль стадійного процесу деформації та руйнування за визначальними параметрами.

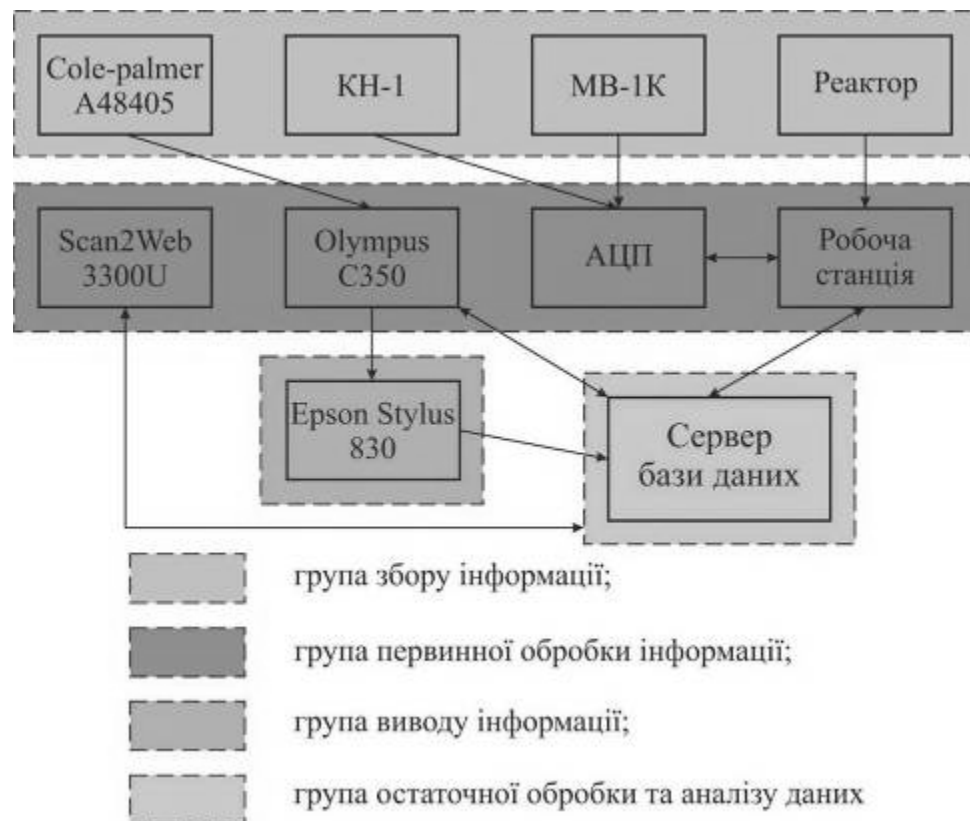
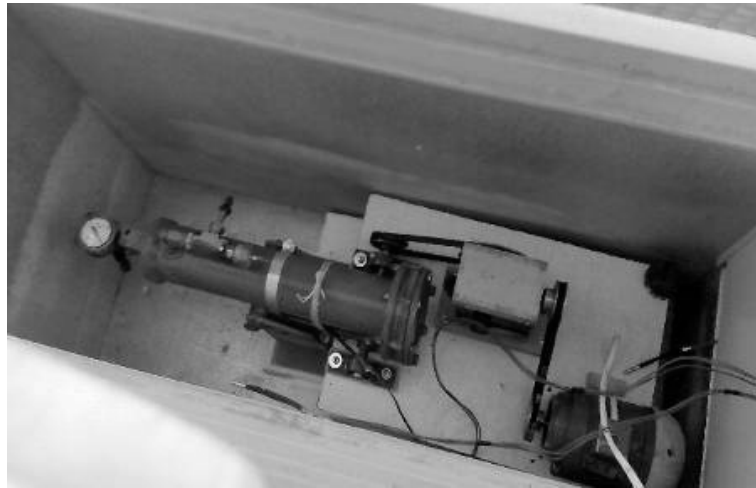
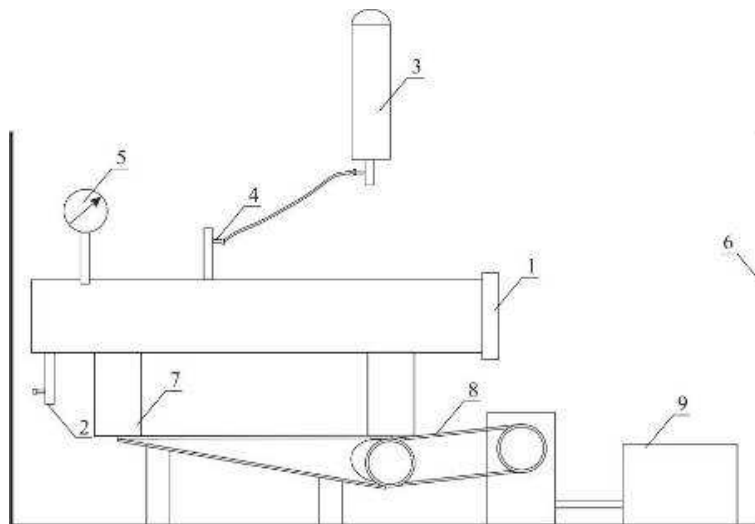


Рисунок 2.1 – Загальна схема лабораторного комплексу

Знайшла подальший розвиток [78, 79, 83, 84] автоматизована випробувальна система з ЕОМ, схема якої наведена на рис. 2.1 [18], для комплексного дослідження в кінетиці деформації, руйнування та електродного потенціалу матеріалу трубопроводу, що включає установку МВ-1К (рис. 2.8) [78-80] та КН-1 (рис. 2.9) [81, 82] для випробовувань зразків-моделей (рис. 2.10).



а)

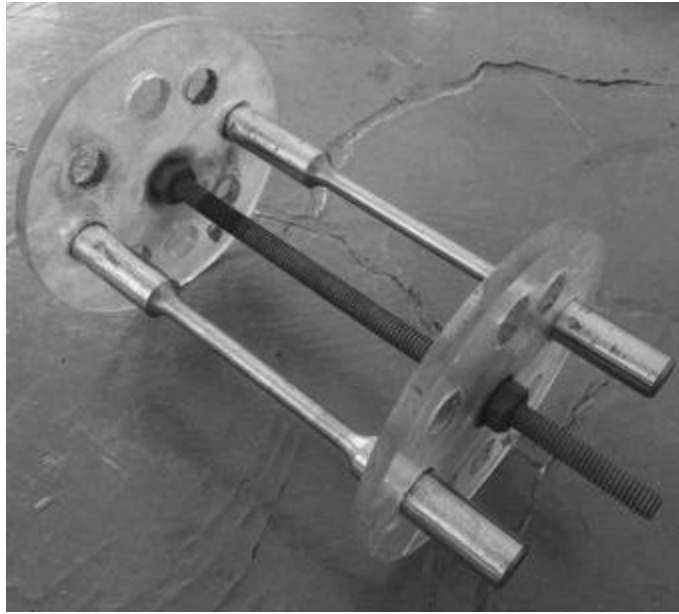


б)

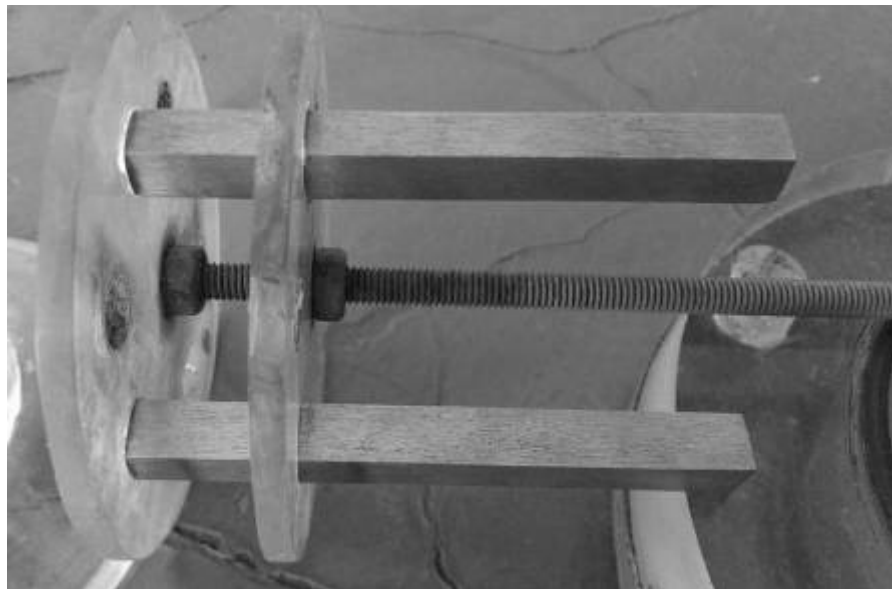
Рисунок 2.2 – Загальний вигляд (а) та схема (б) установки для синтезу газових гідратів

1 – дослідний реактор, 2 – зливний патрубок, 3 – балон з газом, 4 – вхідний патрубок, 5 – манометр, 6 – холодильна камера, 7 – опора, 8 – пасова передача, 9 – електродвигун.

Лабораторний комп'ютер, цифровий самописець для мостових датчиків фірми Mtech, пристрій для сканування поверхонь руйнування з подальшим опрацюванням отриманих цифрових відбитків у графічному редакторі з використанням комп'ютерної бази даних [85] та металографічний мікроскоп Cole-Parmer A48405-25.



а)



б)

Рисунок 2.3 – Загальний вигляд каркасу для кріплення зразків у реакторі:
а) зразок для дослідження низькочастотної втоми; б) зразок для корозійних випробувань

Сконструйовано та експериментально перевірено роботу установки для синтезу газових гідратів на поверхні зразків-моделей матеріалу трубопроводу створену на основі «реактора» розробленого фахівцями ПНТУ ім. Кондратюка [86] (рис. 2.2).

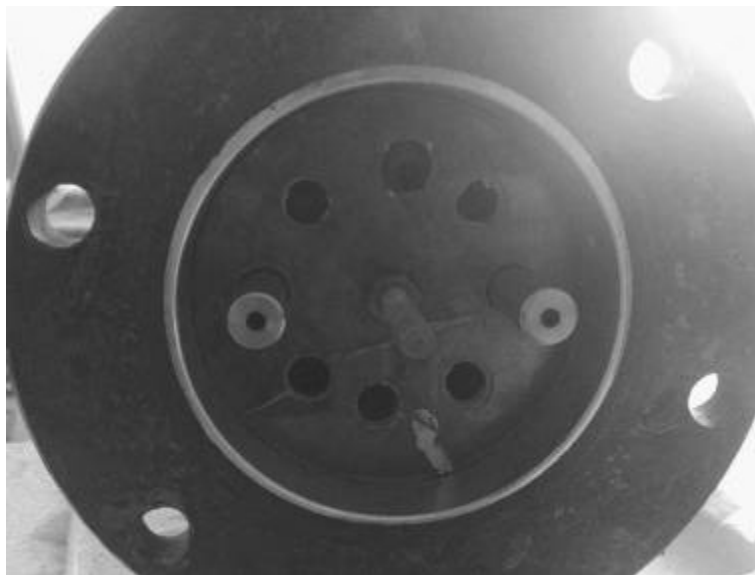


Рисунок 2.4 – Розташування зразків-моделей

Згідно з розробленою методикою:

На першому етапі здійснюється докладний аналіз взаємодії системи «матеріал – конструкція – навантаження і впливи»;

На другому – виготовляються зразки-моделі (рис. 2.10) з матеріалу визначених ділянок трубопроводу, або окремо взятих труб, з метою ефективного використання теорії структурної подібності;

На третьому – вибираються схеми навантаження та режими випробовувань з метою досягнення на зразках-моделях, з попередньо визначеною конфігурацією, імітації роботи досліджуваного матеріалу в конструкції;

На четвертому етапі проводиться синтез газових гідратів (рис 2.2).

Виокремлено декілька схем утворення газових гідратів:

I. Схема без механічних коливань реактора:

1. Зразок нерухомо закріплюється в отворах кілець виконаних з оргскла (рис. 2.3), розташування зразків зображено на рис. 2.4.

2. Каркас встановлюється у реактор (рис 2.5)

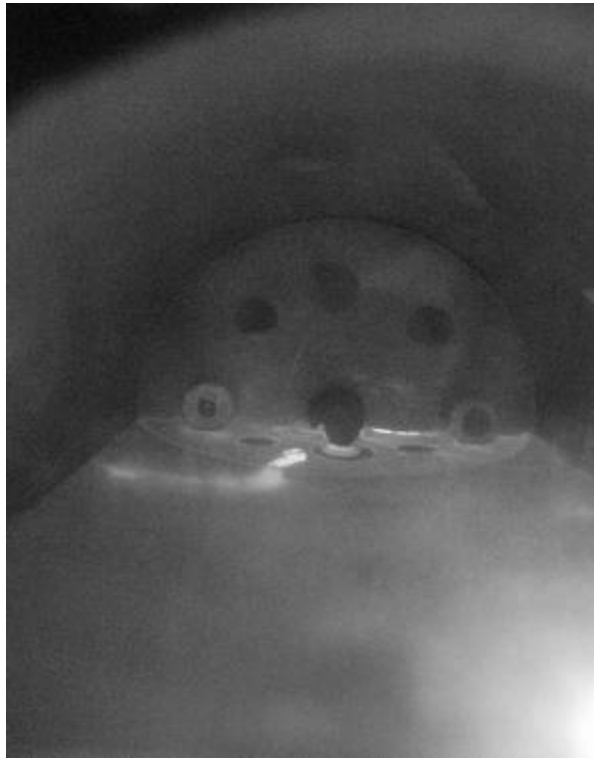


Рисунок 2.5 – Розташування зразків-моделей у середині реактора за схемою при якій зразки знаходяться над рівнем під товарної води.

II. Схема з дією механічних коливань реактора:

Дана схема аналогічна схемі 1 тільки після утворення гідрату на поверхні зразка (рис. 2.7) додатково вмикається генератор механічних коливань реактора. Такий спосіб випробувань дає змогу краще оцінити вплив гідрату при наявності великої кількості підтоварної води в умовах істотної турбуленції газоводяного потоку.

Для цієї схеми передбачено встановлення зразків у довільному порядку в каркасі, оскільки після утворення грудочок гідрату та ввімкнення генератора механічних коливань, дія на всі зразки-моделі буде по всій площині каркасу.

Процес закладки досліджуваних зразків-моделей у реактор для синтезу газових гідратів, проводиться в наступній послідовності:

- від'єднують торцеву частину реактора 1, яка надає доступ у середину реактора;

- закривають вентиль зливу 2;
- в реактор через його торець з фланцями, заливається прісна вода в об'ємі 1 л;
- опускають в реактор досліджувані зразки закріплені на каркасі, який запобігає їх перекручуванню під час досліджень;
- закривають торець реактора металічним кільцем з отвором, між якими поміщають оргскло товщиною 3 см для спостереження утворення кристалів газового гідрату;
- за допомогою газового компресора 3 закачують через вентиль 4 газ – метан, до моменту встановлення тиску у системі на рівні 45 атм, на що вказує манометр 5;
- в холодильній установці 6 створюється температура $2,5^{\circ}\text{C}$;
- реактор монтується на опорах 7 у середині холодильної установки;
- для схеми 2 необхідно увімкнути двигун 9, який через пасову передачу 8 призведе реактор до коливального руху;
- зразки матеріалу трубопроводу витримуються в реакторі за визначеним часом експозиції.

Виділено декілька схем встановлення зразка-моделі в реакторі відносно рівня рідини (рис. 2.6).

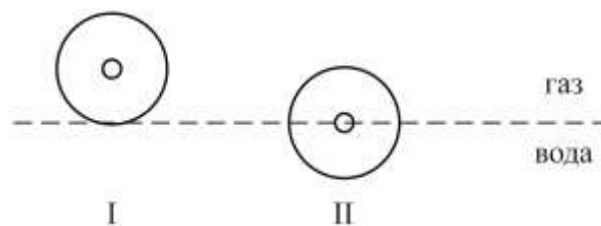


Рисунок 2.6 – Схеми встановлення зразків: зразок над рівнем води (I), середина зразка знаходиться на поділі фаз газ-вода (II)

На п'ятому етапі проводять планування та реалізацію експерименту, основна мета якого – розкриття взаємозв'язку процесів деформації та руйнування трубопроводів, виходячи із основних положень механіки руйнування та трибофатики;

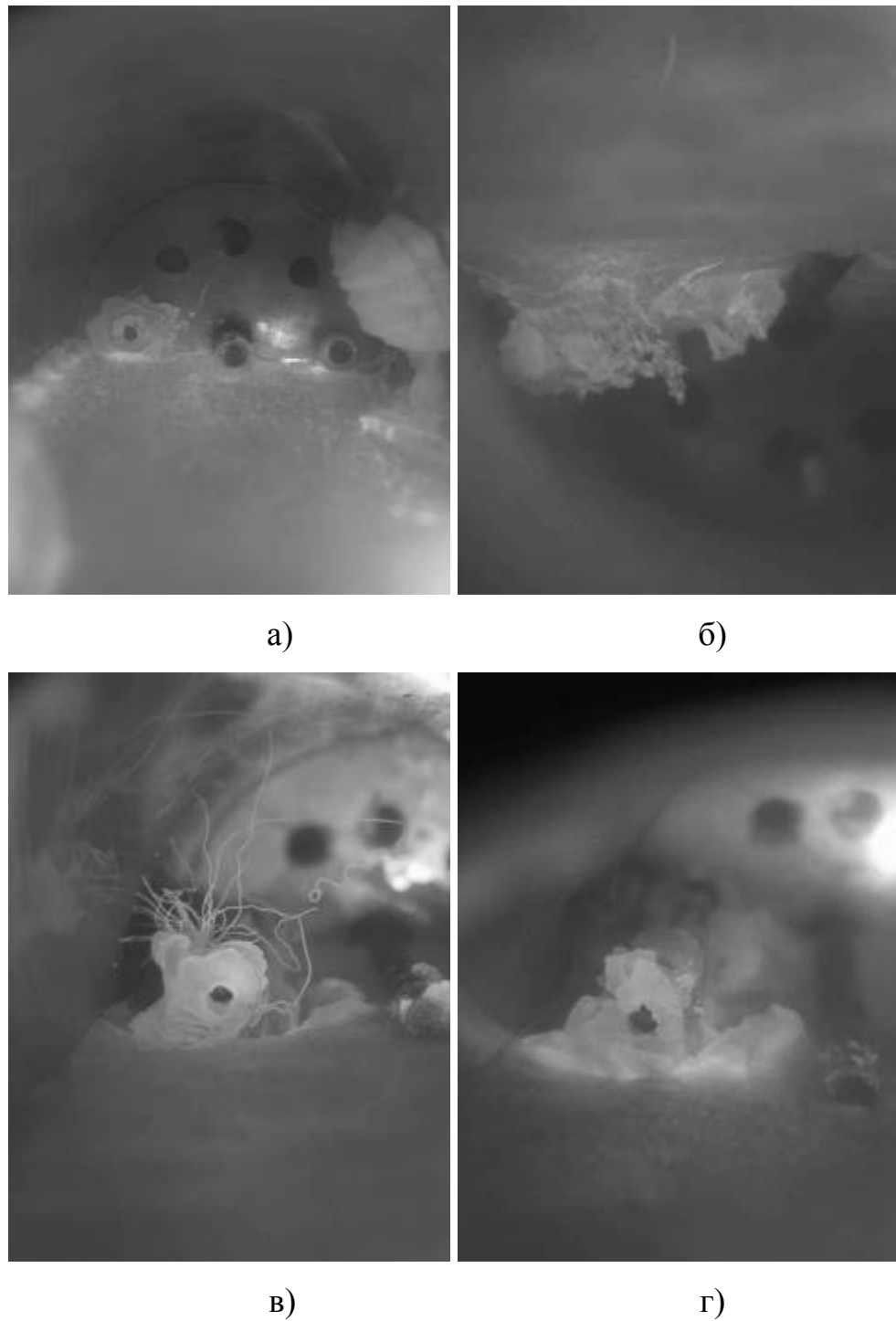
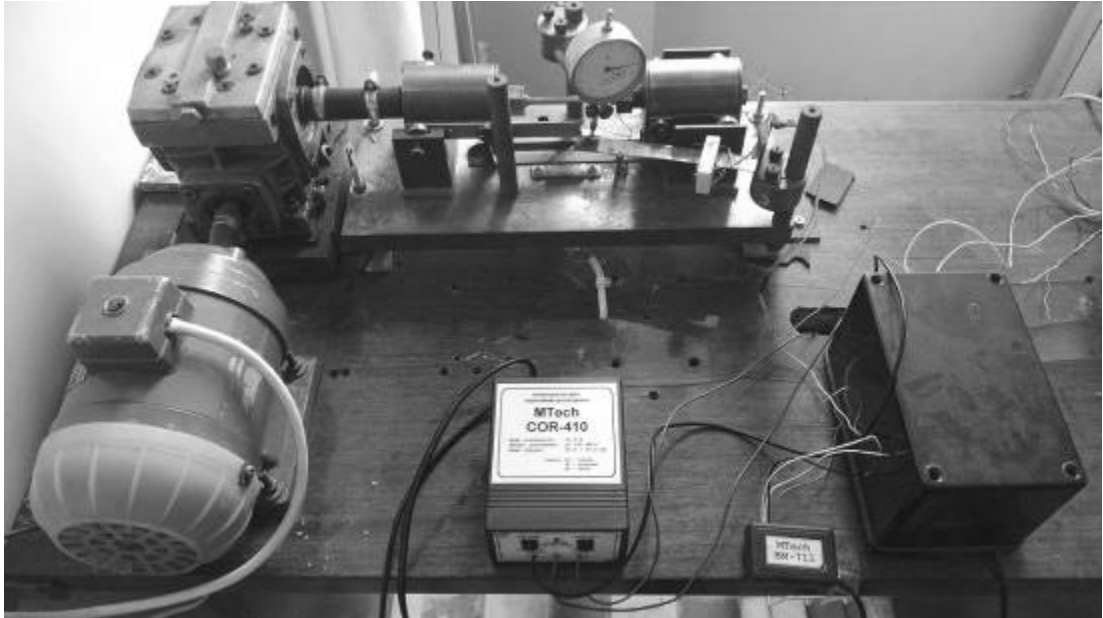


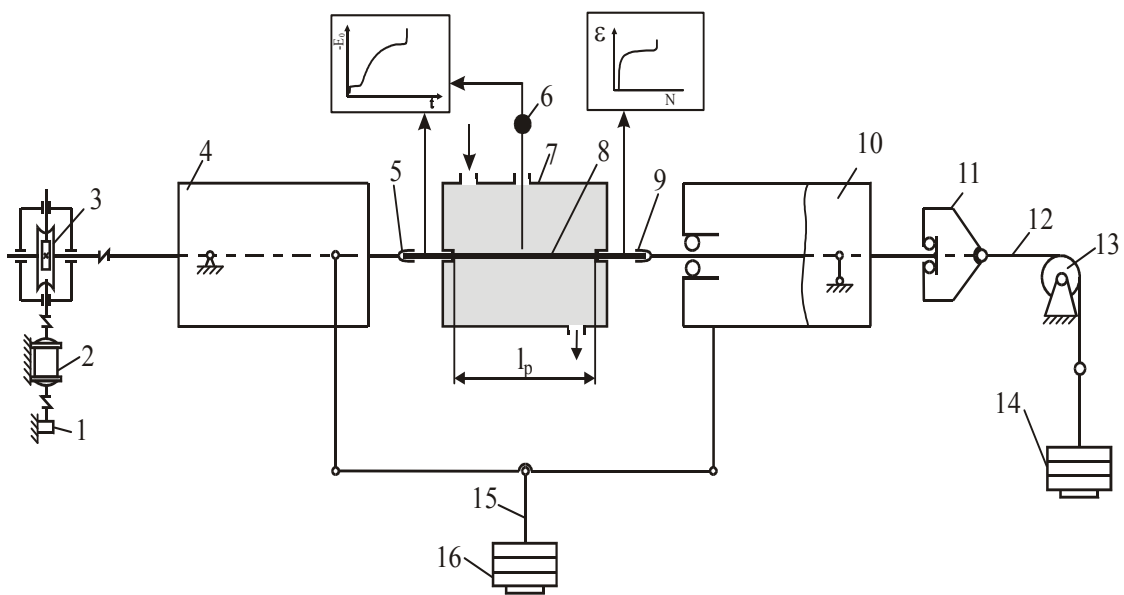
Рисунок 2.7 – Штучний газовий гідрат на поверхні зразка-моделі в газовій частині (а, в, г) та у рідині (б)

На шостому етапі (проводиться за необхідності) вивчається вплив ациклічних короткотривалих навантажень (газогідратних пробок, перепадів тиску (гідроудару) та перевантажень (зсувів та просідань ґрунту) на довговічність та тріщинотривкість матеріалу труб.

Для дослідження корозійних процесів під напруженням використовували комп'ютеризовану установку КН-1 [81, 82], створену на базі установки МВ-1К [78-80].



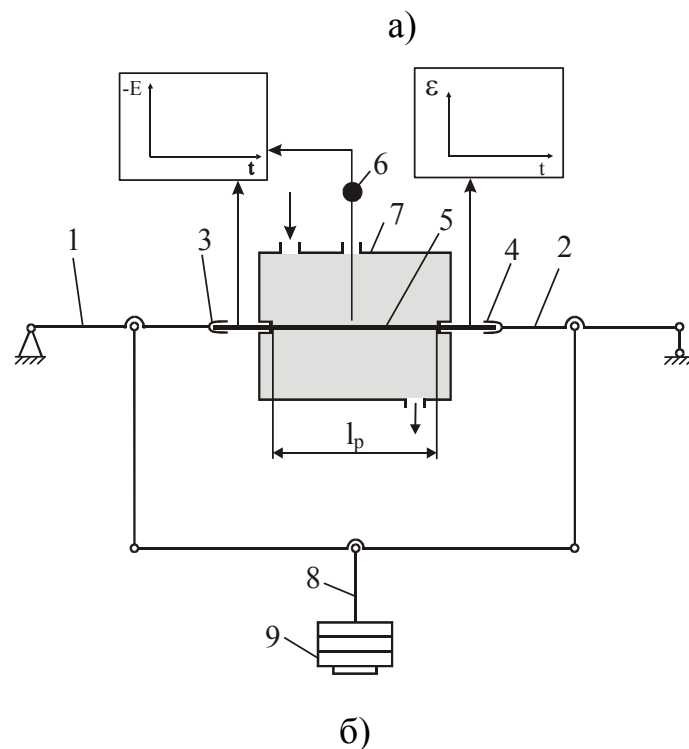
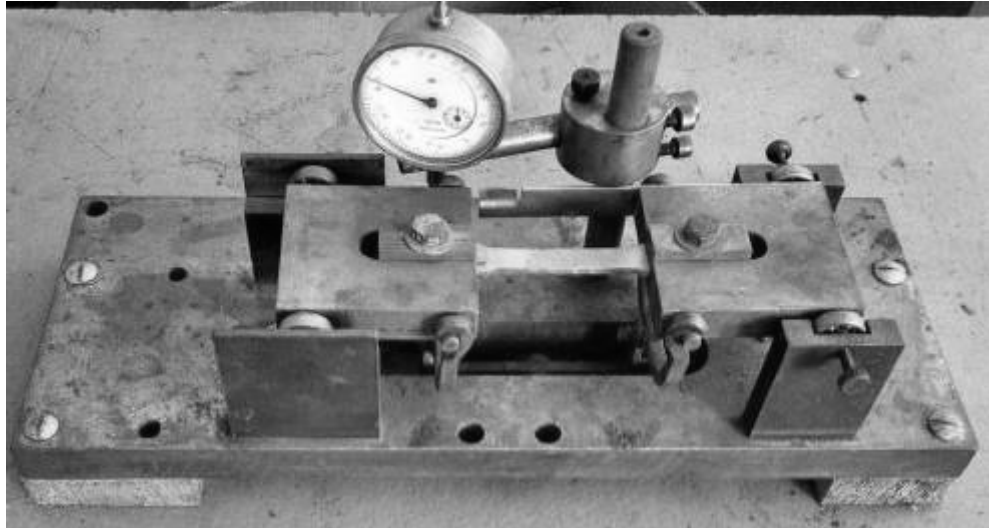
а)



б)

1 – автомат, 2 – електродвигун, 3 – редуктор, 4,10 – барабани 5,9 – затискачі, 6 – хлорсрібний електрод порівняння, 7 – знімна робоча камера, 8 – експериментальний зразок, 12, 15 – тяга, 13 – ролик, 14, 16 – змінні вантажі.

Рисунок 2.8 – Загальний вигляд (а) та схема (б) установки МВ-1К



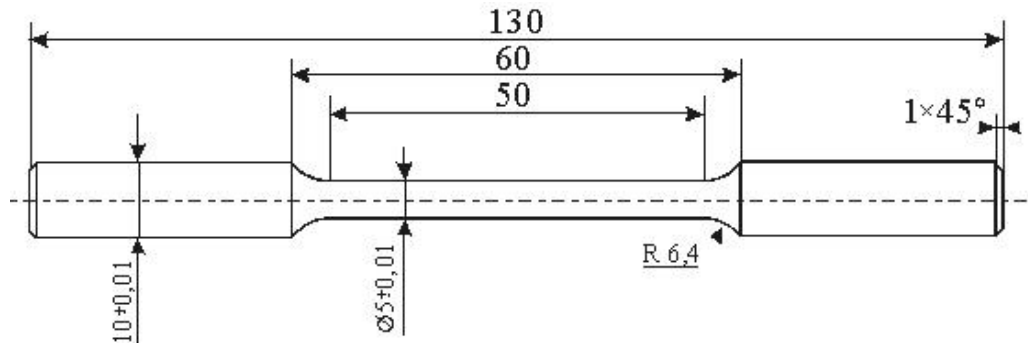
1, 2 – поворотні плити, 3, 4 – затискачі, 5 – експериментальний зразок, 6 – хлорсрібний електрод порівняння, 7 – знімна робоча камера, 8 – тяга, 9 – змінні вантажі.

Рисунок 2.9. Загальний вигляд (а) та схема (б) установки КН-1

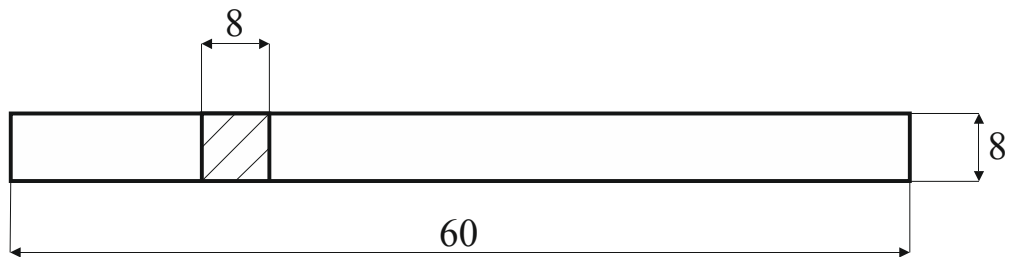
Випробовування зразків з матеріалу труб нафтогазопроводів на повітрі та в рідких робочих середовищах проводили в режимі статичного та повторно-статичного навантаження чистим згином з автоматичною реєстрацією прогину зразка та зміни електродного потенціалу за допомогою

ЕОМ [83, 84], використовуючи самописець для мостових датчиків фірми Mtech.

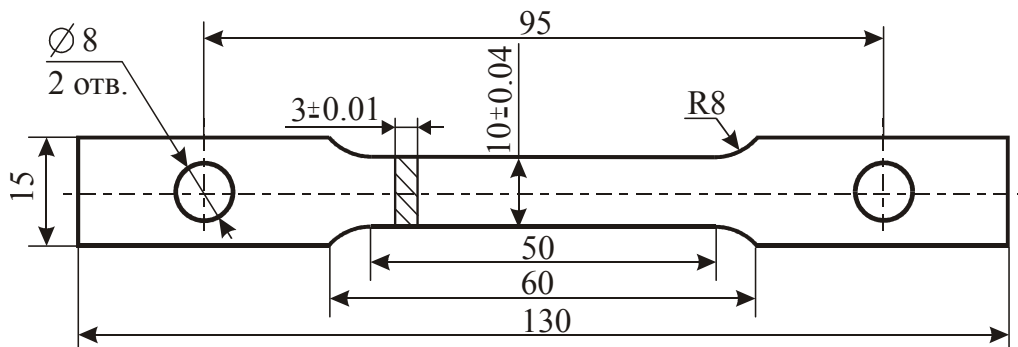
На цьому етапі проводиться фрактографічний аналіз зламів дослідних зразків на металографічному та електронному мікроскопах.



а)



б)



в)

Рисунок 2.10 – Конструкції зразків для випробовувань на установці МВ-1К (а) та КН-1 (в), для монтування в реактор для синтезу газових гідратів (а,б,в)

Правильне закріплення встановлених у затискачі 5, 9 (рис 2.8) та 3, 4 (рис. 2.9) зразків-моделей не викликає додаткових напружень від биття та не співвідносності зразків і затискачів більше 1 % від основних, що перевірено експериментально.

КН-1 та МВ-1К забезпечують:

1. Дослідження масштабного фактору, змінюючи довжину чи діаметр робочої частини зразка-моделі;
2. Вивчення впливу рідких робочих середовищ на поведінку матеріалу трубопроводу при вибраній схемі та заданих режимах навантаження, використовуючи знімну робочу камеру 7 та хлорсрібний електрод порівняння 6;
3. Проведення порівняльних досліджень несучої здатності зразків-моделей зварного з'єднання та з концентраторами напружень при статичному та низькочастотному навантаженні у повітрі, морській воді, рідких нафтопродуктах тощо.

В процесі випробовувань ЕОМ, через АЦП на базі цифрового самописця для мостових датчиків фірми Mtech (рис 2.11), неперервно реєструє параметри, за якими визначає стрілу прогину зразка-моделі та величину електродного потенціалу при дослідженні в корозійно-активному середовищі.

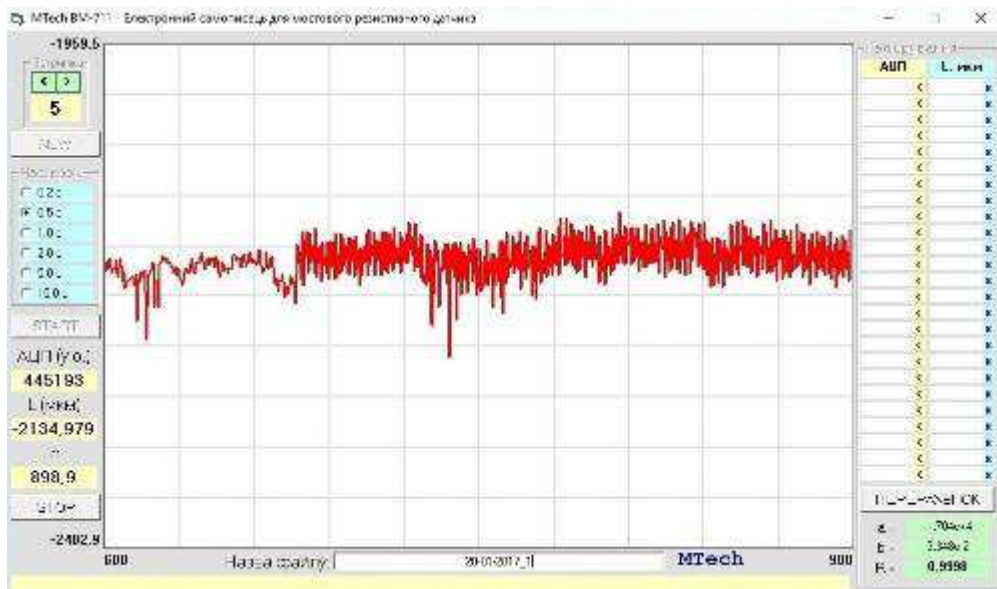


Рисунок 2.11 – Загальний вигляд робочого поля самописця

Розроблено оригінальне програмне забезпечення, яке дозволяє:

- запис вимірюваних величин у файл та одночасної побудови

графічних залежностей;

- вибирати значення часової затримки після перед початком вимірювання (для синхронізації початку реєстрації кривої);
- вибирати часовий крок реєстрації точок кривої;
- відкалібрувати покази безпосередньо перед початком реєстрації.

2.2 Методика корозійних випробовувань

Для прогнозування корозійної поведінки трубопроводів необхідний комплексний аналіз внутрішніх і зовнішніх факторів, що характеризують швидкість корозії матеріалу труб в експлуатаційному середовищі.

Основним показником швидкості корозійного руйнування як при частковій, так і при рівномірній корозії є глибина проникнення. В обох випадках глибина корозійного руйнування вимірюється в міліметрах за рік незалежно від виду металу чи сплаву. Для відносної характеристики корозійної поведінки металів розроблена шкала корозійної стійкості (ГОСТ 13819-68).

При рівномірній корозії за допомогою глибини корозійного проникнення ($KП$, мм/рік) втрату маси матеріалу ($ВМ$, г/м²·год) визначають за формулою:

$$ВМ = \frac{КП\gamma}{8,76}, \quad (2.1)$$

де γ – питома вага (г/см³); 8,76 – перевідний коефіцієнт.

Співставлення величини максимального корозійного руйнування, знайденого за глибиною найбільших каверн (мм), з величиною середнього корозійного руйнування, обрахованою за втратою маси (г/м²·год.), дозволяє оцінити ступінь нерівномірності корозії. Цей факт необхідно враховувати

при визначенні ресурсу роботи трубопроводів, оскільки нерівномірна корозія призводить до різкого зниження їх стійкості через зміну механічних властивостей протягом часу [82].

Візуальне спостереження дозволяє фіксувати зміни зовнішнього вигляду поверхні матеріалу труб; при цьому відмічають час початку появи продуктів корозії, їх розподіл по поверхні металу, колір, адгезію та інші характеристики. Зміни в розподілі продуктів корозії найчастіше реєструють шляхом послідовного фотографування.

Візуальне спостереження в багатьох випадках доповнюють результатами зміни глибини корозійного руйнування, особливо при нерівномірній корозії. Виміри проводять за допомогою глибиномірів з індикаторами годинникового типу або інших аналогічних приладів, визначаючи глибину п'яти-шести найглибших виразок. Співставляючи показник глибини з корозійною стійкістю, можна визначити стійкість металу по десятибальній шкалі.

Візуальне спостереження проводять і за агресивним середовищем. Якщо воно нерухоме, то можна визначити зону поширення продуктів корозії. В електроліти вводять спеціальні реагенти, які дозволяють спостерігати за розподілом катодних і анодних ділянок по поверхні металу. До таких реагентів відносять $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$, з допомогою якого можна фіксувати анодні ділянки по синьому забарвленню розчину, і фенолфталеїн, що забарвлюється в рожевий колір під дією лужної реакції на катодних ділянках металічної поверхні. Застосування цих реагентів дозволяє спостерігати за появою на поверхні металу корозійних мікрогальванічних елементів.

При оцінці корозійної стійкості найбільш поширений гравіметричний метод [87]. Він застосовується в двох варіантах: визначення збільшення маси зразка в результаті утворення продуктів корозії на його поверхні і визначення втрат маси після видалення продуктів корозії. Другий варіант є

більш поширеним завдяки своїй універсальності.

Швидкість корозії визначають за формулою:

$$V_{BM} = \frac{n \cdot (m_1 - m_0)}{S \cdot t}, \quad (2.2)$$

де m_0 – початкова маса зразка, г; m_1 – маса зразка з продуктами корозії, г; S – площа зразка, м²; t – час досліджу, год.; n – коефіцієнт, який залежить від складу продуктів корозії.

Ця формула справедлива тільки в тих випадках, коли відомий хімічний склад продуктів корозії, що встановлюється хімічним або рентгенографічним аналізом. Остання умова являється суттєвим недоліком першого варіанту гравіметричного методу; він застосовується, в основному, для дослідження газової корозії, при якій на поверхні металу утворюється лише негідратований оксид, так як при високій температурі не може утворитися шар води.

При використанні другого варіанту гравіметричного методу нерозчинні продукти корозії видаляються різними складами, що взаємодіють не з основним металом, а лише з продуктами корозії. Паралельно з цим роблять і так звану «сліпу» пробу, тобто обробляють неекспоновані зразки, щоб отримати дані про розчинення основного металу.

Попередня підготовка експериментальних зразків включає в себе їх механічне очищення за допомогою дрібнодисперсного абразиву, знежирення органічним розчинником (ацетон, толуол чи бензол) та зважування на аналітичній вазі. Зразки поміщають у склянки з розчинами, які моделюють агресивне середовище, так, щоб над поверхнею рідини виступало близько 10 % їх поверхні, та закріплюють у тримачі. По закінченні досліджу зразки виймають з розчинів, швидко вимірюють розміри поверхні, що була занурена в агресивне середовище, вологою олівцевою

гумкою знімають з їх поверхні нерозчинні продукти корозії. Після промивання дистильованою водою та ретельного висушування фільтрувальним папером зразки знову зважують на аналітичній вазі.

Швидкість корозії за другим варіантом гравіметричного методу визначають за формулою:

$$V_{BM} = \frac{(m_0 - m_2)}{S \cdot t} \quad (2.3)$$

де m_2 – маса зразка після видалення продуктів корозії.

В цьому випадку хімічний склад продуктів корозії не має значення для розрахунку результатів.

Зразки, що призначені до гравіметричного вимірювання, можуть мати різноманітну форму, але для одержання швидких та точних результатів необхідно, щоб вони володіли максимальною площею для дослідів при мінімальній масі, що пов'язано з роздільною властивістю аналітичної ваги. Втрата маси по величині повинна бути на один порядок вище роздільної здатності ваги, тобто зразки повинні бути якомога тоншими. Шорсткість поверхні зразків повинна бути однаковою, оскільки у зразків з різною шорсткістю реальна площа, на відміну від геометричної, може значно відрізнятись, що призводить до похибок в розрахунках.

Для оцінки швидкості корозії використовували рекомендований для низьковуглецевих сталей гравіметричний метод. Оскільки нерозчинних продуктів корозії при випробуваннях не утворювалося, розрахунки проводили за втратою маси зразка, використовуючи формулу (2.3).

Зважування проводили на демпферній аналітичній вазі з точністю вимірювання 0,00005 г. Для вимірюванні потенціалів використовували хлорсрібний електрод порівняння.

2.2.1 Визначення вмісту хлоридів методом Мора

Визначення хлоридів у нейтральному середовищі (метод Мора) базується на утворенні осаду хлориду срібла:



У якості індикатора беруть хромат калію, який після досягнення точки еквівалентності утворює з надлишком срібла червоно-цегляний осад хромату срібла:

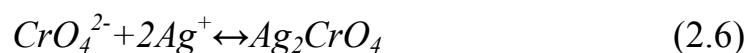


Ag_2CrO_4 як сіль слабкої кислоти розчиняється при збільшенні кислотності розчину. Саме тому метод застосовують для титрування нейтральних розчинів хлоридів. Кислі розчини можна нейтралізувати лугом по фенолфталеїну, а потім приливати оцтову кислоту до знебарвлення індикатора.

Метод неможливо застосовувати також у присутності ряду інших аніонів (наприклад CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , які реагують зі сріблом з утворенням осадів в нейтральному середовищі.

Випадіння Ag_2CrO_4 відбувається після зв'язування усіх іонів Cl^- . Це пояснюється дещо кращою розчинністю хромату срібла у порівнянні з хлоридом.

Для встановлення кінця титрування як індикатор використовують хромат калію, який з надлишком іонів срібла утворює червоний осад - хромат срібла:



Зміна забарвлення індикатора від малиново-жовтого до оранжево-жовтого свідчить про виділення хлориду срібла та утворення хромату срібла. Метод Мора застосовують для визначення хлоридів у воді при концентрації понад 2 мг/дм³. Без додаткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 400 мг/дм³. Залежно від концентрації хлоридів проби титрують 0,1; 0,05 або 0,02 моль/дм³ робочими розчинами нітрату срібла. Титруванням розчином нітрату срібла визначають також броміди, йодиди та ціаніди; останні розкладають гідроген пероксидом в лужному середовищі.

Для аналізу відбирають 100 см³ природної води або меншу кількість, доводячи її об'єм бідистилятом до 100 см³. Кислі або лужні проби нейтралізують їдким натром з концентрацією приблизно 1 моль/дм³ або сульфатною кислотою з концентрацією приблизно 0,5 моль/дм³ по фенолфталеїну так, щоб після нейтралізації розчин був безбарвним. Проби з рН 7-10 не потребують попередньої підготовки. Додають 1 см³ розчину хромату калію (C=1 моль/дм³) і титрують розчином нітрату срібла з відповідною концентрацією (0,1; 0,05 або 0,02 моль/дм³) до зміни кольору від лимонно-жовтого до оранжевого. Паралельно проводять холостий дослід з таким же об'ємом бідистиляту.

Концентрацію хлорид-іонів, мг/дм³ (C_x) або ммоль-екв/дм³ (C_y), обчислюють за формулами:

$$C_x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C \cdot M \cdot 1000}{v} \quad (2.7)$$

$$C_y = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C \cdot 1000}{v} \quad (2.8)$$

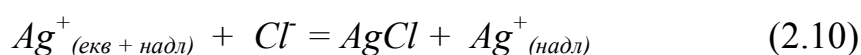
де V_1 і V_2 – об'єми робочого розчину $AgNO_3$, витрачені на титрування відповідно проби та хлористого розчину, см³; C - концентрація робочого розчину $AgNO_3$, моль/дм³; v - об'єм проби, см³; M - молярна маса

еквіваленту Cl^- , $M(Cl^-) = 35,45$.

2.2.2 Визначення вмісту хлоридів методом Фольгарда

Іноді необхідно визначати концентрацію хлоридів в кислих розчинах. У цьому випадку титрування ведуть за методом залишків (зворотне титрування). Цей метод називають методом Фольгарда, або роданометрією.

До розчину, що аналізується, додають фіксований надлишок нітрату срібла ($AgNO_{3(екв. + надл.)}$)



Надлишкове срібло титрують іншим робочим розчином, а саме розчином роданіду калію або амонію. При цьому відбувається реакція:



В якості індикатора застосовують розчин заліза (2.9), для приготування якого беруть нітрат або залізні галуни. Після точки еквівалентності з'являється надлишок роданід-іонів, які із залізом утворюють забарвлений в червоний колір комплекс.

Титрування залишку нітрату срібла роданідом у присутності осаду хлориду срібла викликає деякі труднощі. Порівняння відповідних величин добутоків розчинності $DP_{AgCl} = 10^{-12}$ показує, що надлишок роданіду, хоча й повільно, може реагувати з осадом $AgCl$. Тому у особливо точних випадках аналізів осад перед титруванням відфільтровують. Оскільки осад роданіду містить звичайно деяку кількість адсорбованих іонів срібла, то титрувати

треба, отримуючи осад, до появи забарвлення, яке не зникає.

2.2.3 Визначення вмісту сульфатів з використанням плюмбум нітрату

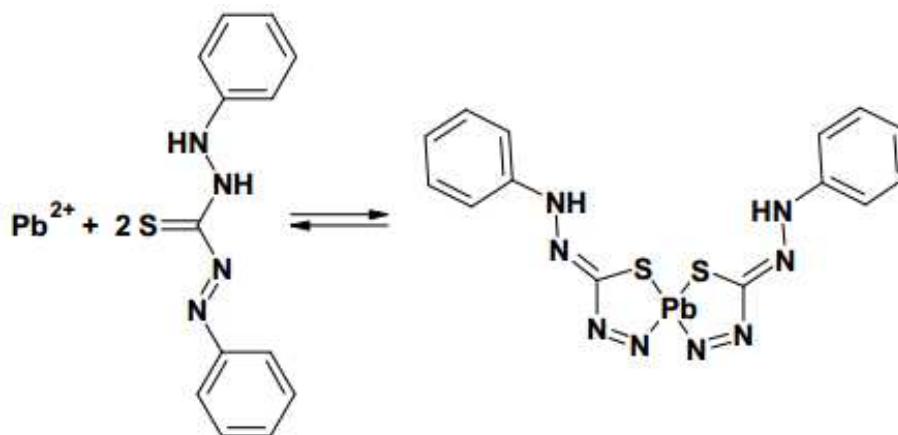
Сульфати – один із компонентів сольового складу, що міститься в усіх поверхневих водах. Головними джерелами надходження сульфатів у воду є розчинення сірковмісних мінералів (в основному гіпсу), окиснення сульфідів і сірки, а також скидання шахтних і промислових стічних вод. Вміст сульфатів у поверхневих водах суходолу коливається від 5 – 10 до 60 – 80 мг SO_4^{2-} /дм³ і зазвичай корелює із загальною мінералізацією води.

Вміст сульфатів у природних водах визначають гравіметричним, титриметричними та турбідиметричним методами. Гравіметричний метод є найточнішим, але довготривалий і трудомісткий, тому його застосовують тільки для арбітражних аналізів. Зручними і досить точними є титриметричні методи. Найбільш чутливий і швидкий, але менш точний – турбідиметричний метод. Вміст сульфатів можна визначити також методом іонної хроматографії.

Титриметричне визначення сульфат-іонів ґрунтується на їх взаємодії з іонами Pb^{2+} з утворенням малорозчинного осаду $PbSO_4$ ($DP = 1,6 \cdot 10^{-8}$):



Надлишок іонів свинцю після повного осадження $PbSO_4$ у процесі титрування встановлюють за допомогою індикатору дитизону, який у точці еквівалентності змінює свій синьо-зелений колір на червоно-фіолетовий внаслідок утворення забарвленого дитизонату свинцю:



Розчинність сульфату свинцю у воді досить значна і дорівнює $1,26 \cdot 10^{-4}$ М або $12,1$ мг $SO_4^{2-}/\text{дм}^3$. Для зменшення розчинності титрування виконують у водно-спиртовому або водно-ацетоновому середовищі. Мінімальна визначувана концентрація дорівнює 10 мг $SO_4^{2-}/\text{дм}^3$ за об'єму проби 100 см³. Визначенню заважають колоїди, забарвлені речовини та катіони металів, які утворюють з дитизоном забарвлені комплексні сполуки.

Зависі і колоїди видаляють фільтруванням крізь мембранний фільтр або центрифугуванням проби води, забарвлені гумусові речовини пропусканням проби крізь колонку, наповнену активованим вугіллям. Катіони металів, які заважають аналізу, видаляють збовтуванням $50 - 100$ см³ проби води з $5 - 6$ г катіоніту КУ-2 в H^+ - формі впродовж $5 - 10$ хв.

Методика визначення. Пробу води об'ємом $50 - 100$ см³ вносять у конічну колбу місткістю $200 - 250$ см³, додають $5 - 6$ г катіоніту КМУ-2 в H^+ - формі і збовтують $6 - 8$ разів упродовж $5 - 10$ хв. Після осідання смоли відбирають піпеткою $10-50$ см³ розчину в конічну колбу місткістю 100 см³ позначкою на рівні 10 см³. Якщо об'єм відібраної проби більший за 10 см³, то її випарюють на електроплитці до 10 см³. Якщо вміст сульфат-іонів у воді перевищує 300 мг/дм³, після іонообмінного видалення катіонів, які заважають аналізу, пробу розбавляють дистильованою водою до певного об'єму і враховують це при розрахунках. До 10 см³ проби додають 30 см³ етанолу або ацетону і таку кількість дитизону, щоб розчин забарвився у синьо-зелений колір, і титрують розчином $Pb(NO_3)_2$ до зміни забарвлення на

червоно-фіолетове, яке не зникає при стоянні. В разі появи синюватого відтінку продовжують добавляти по одній краплі розчин нітрату свинцю за інтенсивного перемішування до повного зникнення синюватого відтінку.

Концентрацію сульфат-іонів C_x (мг/дм³) або C_y (ммоль-екв/дм³) обчислюють за рівняннями:

$$C_x = \frac{C \cdot V_1 \cdot 48.03 \cdot 1000}{V} \quad (2.14)$$

$$C_y = \frac{C \cdot V_1 \cdot 1000}{V} \quad (2.15)$$

де C – концентрація розчину нітрату свинцю, витраченого на титрування, моль-екв/дм³; V_1 – об'єм розчину плюмбум нітрату, витрачений на титрування, см³; V – об'єм проби води, взятий для титрування після контакту з катіонітом, см³; 48,03 – молярна маса еквівалентна сульфат-іонів ($M \cdot \frac{1}{2} SO_4^{2-}$).

2.2.4 Визначення кислотності води

Кислотність води визначається титруванням проби води розчином *NaOH*. При титруванні електрометричним методом за допомогою рН - метру, кінець титрування кислотності має місце при рН \approx 8,3.

При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового оранжевого (інтервал переходу забарвлення рН =3-4,4, а рТ=4) і фенолфталеїну (інтервал переходу забарвлення рН=8,2-10, а рТ=9) кількість 0,1Н розчину *NaOH*, при використанні якого рН розчину досягає значення 4,4, відповідає вільній кислотності, а 9 – загальній кислотності. Якщо рН досліджуваної води більше за 9 (забарвлення фенолфталеїну рожеве), то її кислотність дорівнює нулю. Треба чітко з'ясувати, присутністю яких

речовин зумовлена вільна і загальна кислотність і що таке активна реакція середовища.

Більша або менша точність фіксування точки еквівалентності залежить від якості й кількості індикатора, а також від порядку титрування. Кількість індикатора повинна бути 1-2 краплі на 25 мл розчину.

Порядок титрування також є дуже важливим при фіксуванні точки еквівалентності. Наприклад, якщо титрувати кислоту лугом у присутності метилового оранжевого, то закінчення титрування повинне супроводжуватися зміною забарвлення від однієї краплі лугу з рожевого в жовте. Цей перехід забарвлення сприймається важко й не може бути встановлений достатньо точно. Набагато легше фіксувати зворотну зміну забарвлення, тобто перехід з жовтого в рожеве. Тому титрування з метиловим оранжевим рекомендують проводити від лугу до кислоти.

При титруванні від кислоти до лугу з фенолфталеїном відбувається легко вловимий перехід забарвлення (від безбарвного до рожевого). Однак і зворотна зміна його спостерігається досить точно. Тому порядок титрування не має тут такого значення, як при вживанні метилового оранжевого.

Варто звернути увагу на ті обставини, що при різному порядку титрування титрують до різних відтінків забарвлення й, отже, до різних величин рН. Відомо, що при титруванні сильних кислот сильними лугами (або навпаки) рН за повної нейтралізації (точка еквівалентності) дорівнює 7. Тоді очевидно, що при титруванні лугу кислотою з метиловим оранжевим титрування закінчують (щоб не сильно перетитрувати) при рН 4,0 (забарвлення змінюється від жовтого до жовтогарячого). Якщо титрувати кислоту лугом, то титрування слід закінчувати при рН 4,4 (від рожевого до жовтого забарвлення). При титруванні з фенолфталеїном кислоти лугом титрування закінчують при рН 9 (поява слабкого рожевого забарвлення), а від лугу до кислоти при рН 8,2 (знебарвлення).

Щоб легше зафіксувати зміну забарвлення в момент закінчення

титрування, зручно, особливо при титруванні з метиловим оранжевим, користуватися так званим свідком. Для приготування такого свідка в колбу вміщують приблизно таку ж кількість дистильованої води, яким буде загальний об'єм рідини на момент закінчення титрування. Додавши стільки крапель метилового оранжевого, скільки його будуть вживати при титруванні, додають туди ж з бюретки 1-2 краплі кислоти, щоб з'явилося дуже слабке, але помітне рожеве забарвлення розчину. До такого ж відтінку намагаються довести забарвлення досліджуваного розчину при титруванні.

Застосування свідка дає можливість не тільки впевненіше й точніше встановити момент кінця нейтралізації, але й увести виправлення на той надлишок кислоти, що витрачається при титруванні з метиловим оранжевим, щоб викликати досить помітне порозовіння його.

Іноді поряд з описаним свідком (або замість нього) застосовується також інший свідок, що відрізняється від першого відсутністю кислоти й маючий чисто-жовте забарвлення. Помістивши обидва свідки поруч з розчином, що титрують, і увесь час порівнюючи з ними забарвлення розчину, можна ще точніше зафіксувати момент закінчення нейтралізації.

Стандартизацію розчину $NaOH$ виконують за стандартизованим робочим розчином HCl або за 0,1 Н розчином HCl , який приготували з фіксаналу. Для титрування сильної кислоти натрій гідроксидом можна вибрати будь-який індикатор, рН якого найближче підходить до рН=7 (точка еквівалентності). У випадку титрування сильних кислот лугами (або навпаки) можуть використовуватися і метилоранж, і фенолфталеїн).

Загальну кислотність (K_3) розраховують за формулою:

$$K_3 = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad (2.16)$$

де C_{NaOH} - нормальна концентрація розчину $NaOH$, моль/дм³; V_{NaOH} - об'єм

0,1N розчину $NaOH$, витраченого на титрування у присутності фенолфталеїну, cm^3 ; V_{H_2O} - об'єм проби досліджуваної води, взятої для титрування, cm^3 .

Рівень рН розраховують за формулою:

$$pH = \lg(K_3) \quad (2.17)$$

Показник рН є важливим критерієм при дослідженні корозійної дії, тому необхідно звернути увагу на правильність його визначення.

2.2.5 Вибір модельних середовищ для корозійно-механічних випробовувань

Докладний аналіз складу вод, що виносяться із свердловин нафтогазових регіонів України, показав що вони відносяться в основному до гідрокарбонатного та хлориднокальцієвого типу із загальною мінералізацією 1,2 – 300 г/л, густиною біля 1,0 – 1,09 г/см³ і кислотністю рН = 5,2 – 7,7. Високий ступінь метаморфізації - понад 0,87 свідчить про відсутність зон водообміну і закритість гідрогеологічного басейну.

Найчастіше корозивними компонентами в пластових водах дослідного регіону виступають йони хлору, вміст яких коливається в межах від 10 – 250 г/л. Усереднений хімічний склад досліджуваних пластових вод (табл. 2.1) показав великий розкид вмісту хлоридів та в меншій мірі сульфатів.

Вміст хлорид-іонів взятий для створення розчинів модельних середовищ, які використовуються при корозійних та корозійно-механічних випробуваннях. Концентрація хлоридів у пробах пластових вод коливається від 593,4 до 94799 мг/л, що лягло в основу рецептури наших модельних середовищ.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад досліджуваних пластових вод

Район	Проба	Вміст іонів, мг/л					
		Na ⁺ +K ⁺	Ca ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	2	3	4	5	6	7	8
Більче-Волицький	1	17784,14	1603,2	732	32006,8	72,44	640,5
	2	17197,24	1683,36	683,2	30963,0	18,11	945,5
	3	24064,60	1683,36	622,2	41748,0	14,82	335,5
	4	14758,16	981,96	561,2	25396,7	100,02	1189,5
	5	40574,07	5210	1216	74466	1081,16	97,6
	6	29098	5094	722	55884	320	244
Глинсько-Солохівський	1	29420	4788	1267	57243	334	549
	2	38912	5968,04	481,20	18105,00	512,6	658,8
	3	593,4	10220	240	19525	182	122
	4	67693,12	24562,83	2403,44	156234,6	31,27	176,9
	5	64564,77	13327,4	5733,28	139370,22	555,55	115,9
	6	8528,63	2005,00	364,8	17750,	9,87	36,6
	7	760,61	67568,5	1216	124250,0	70,76	97,6
	8	5533,80	1203,02	486,4	17070	-	6,6
Північного борту	1	18424,61	2807,0	729,6	35500,0	13,16	48,8
	2	50030,29	12024	3952	109704,38	2304	366
	3	47503,97	11022	1520	96539,85	205,75	827,06
	4	48594,4	10172,3	1913,45	96074,00	1608,14	2135
	5	40685	6971	1933	80475	216	46,1
	6	46798	6821	3173	97738	962	56,1
	7	45502	47094	5776	166946	221	230
Талалаївсько-Рибальськ	1	47336	35571	4256	148046	215	220
	2	61159	20391	760	151977	592	214
	3	64674	16171	4269	140342	505	525
	4	1337,6	1604	18683,0	35500	6,58	134,2
	5	1094,40	7214,4	19196,7	45388,8	107,8	146,6
	6	40684,3	1032,38	5954,69	75301,1	513,55	597,8

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Руденківсько-Пролетарський	1	40845,4	1193,63	6539,4	77927,9	376,93	237,9
	2	26290,4	972,8	3206,4	48934,8	98,76	61,01
	3	36352,4	-	5410,8	65601	11,52	18,3
	4	26748,3	729,6	3607,2	49644	65,84	97,62
	5	28004,8	790,4	3406,8	51414	57,61	85,41
	6	61738,9	6972,9	4749,12	124110	1211,87	170,8
Машівсько-Шебелинський	1	31761,8	10020	3344	76239	9,87	366
	2	41480,51	2699,99	2730,53	71874,6	4649,95	1403
	3	8588,2	2805	1840	20590	86,4	97,6
	4	13751,7	7615	1440	98695	168	2684
	5	9526,6	3206	960	23075	86,4	146,4
	6	28155,68	4959,9	1094,4	54888,91	22056	561,2
	7	72356,16	54430	4444,44	169361,28	-	268,4
	8	61202,08	6729,11	3883,36	118200,06	646,88	640,5
	9	77964,98	8050,07	1186,68	137063,79	522,6	292,8
Рябухинсько-Північно-Голубівськогогазоносний	1	9701,4	7418,5	243,2	28755	-	109,8
	2	27199,57	38094	854,2	11825	37,85	109,8
	3	30782,8	25551	-	92196	545,52	122
	4	78548	5052,6	632,32	22720	329	341,6
	5	12215,07	9423,5	243,2	36210	1399	48,6
	6	9312,6	4611,5	364,8	23420,0	62,12	219,6
	7	24208,88	17443,5	364,8	69225	27,15	122
	8	24380,69	2615,5	2675,2	5591,52	22,16	634,4
	9	94798,87	1203	364	74550	273,17	366
	10	30456,83	24862	484,6	92300	19,72	231,8
Бо риславсько-Покутський	1	53484,89	28270,5	243,2	133125,0	7,82	231,8
	2	25942,62	19448,5	364,8	75437,5	25,92	146,4
	3	28834,3	8020	7539,2	79875,0	23,86	219,9
	4	16371,4	6817	4256	49700	-	109,8
	6	23171,5	962,4	680,96	39405	31,26	48,8
	7	33776	28070	2432	119812,5	-	158,6

Для ґрунтів значної частини території України основними корозивними компонентами є розчинені у воді хлориди та сульфати. На підставі аналізу водних витяжок ґрунтів та пластових вод запропоновано використовувати наступні модельні середовища (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Хімічний склад розчинів для корозійних випробовувань

№ МС	Концентрація NaCl, моль/л	Тип корозії
1	0,01	Ґрунтова корозія
2	0,05	
3	0,1	
4	0,5	Внутрішньотрубна корозія
5	1,5	
6	2,5	
7	3,75	
8	5	

З наведеної вище таблиці видно, що концентрація корозивних компонентів ґрунтового електроліту на порядок нижча, що свідчить про значні потенційні ризики від внутрішньотрубно́ї корозії промислових трубопроводів, тим більше, що вони за стандартом не забезпечуються активним електрохімічним (катодним) захистом.

Дані концентрації хлориду натрію були вибрані відповідно до результатів лабораторних досліджень проб пластових вод, що для перших трьох середовищ за вмістом хлоридів повністю збігаються з аналізом водних витяжок ґрунтів.

Висновки до другого розділу:

1. Розроблено методику фізичного моделювання впливу газогідратів на матеріал трубопроводу за експлуатаційних термобаричних умов та сконструйовано дослідну установку.
2. Дістала подальший розвиток методологія дослідження шляхом доповнення експозицією досліджуваних матеріалів у газових гідратах.
3. За результатами аналізу пластових вод досліджуваних родовищ встановлено, що основним корозивним компонентом є розчинні хлориди. Запропоновано для корозійних та корозійно-механічних випробовувань 8 модельних середовищ.

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ ТРУБ З УРАХУВАННЯМ ДІЇ ГАЗОВОГО ГІДРАТУ

Гідратоутворення підсилюється під впливом турбулентності (швидкість та змішування), центрів утворення зародків та незв'язної води. Зазвичай газ транспортується на високій швидкості, що спричиняє перемішування по всій довжині трубопроводу через режим потоку. В кінці шляху газ проходить через звуження на дроселях, де відбувається перепад температури під дією ефекту Джоуля-Томсона (розширення газу при його охолодженні), як наслідок, відбувається гідратоутворення. Наявність зварних точок (патрубків, трійників і т.д.), бруду, лусок, щілин та піщинок також може слугувати центрами утворення зародків, а незв'язана вода виступає в ролі посилюючого агенту, оскільки область контакту газу та води є гарною точкою утворення зародків гідратів. В літературі знаходимо достатньо різноманітні підходи до моделювання внутрішньотрубною корозії, які, однак, не враховують роль газогідратів [88-93].

3.1 Граничні умови моделі утворення газових гідратів

Вологий природний газ із заданим компонентним складом транспортується в горизонтальному каналі, на внутрішніх стінках якого утворюються газові гідрати [94, 95]. Вода, що міститься в газовому потоці, може знаходитися в двох агрегатних станах: у вигляді пари і у вигляді крапельок рідини. Фазові переходи вологи відбуваються в рівноважному режимі. Основні лінійні характеристики труби: L - довжина розглянутого трубопроводу, a_0 і a_1 - внутрішній і зовнішній радіус, a_2 - радіус

трубопроводу при наявності теплоізоляції. Гідрати утворюють на внутрішніх стінках труби радіально-симетричний шар відкладень товщиною δ (рис. 3.1); $a = a_0 - \delta$.

Втратами газу на утворення гідратів нехтуємо, тому його витрата по довжині труби залишається постійною; швидкість течії газу набагато менша за швидкість звуку; рух газу в трубі розглядається в гідравлічній постановці; значення тиску і температури потоку приймаються середніми по перетину труби; температура для кожного перетину каналу однакова для обох фаз (газу та рідини); газ вважається ідеальним. Вісь Z направимо за течією газу, її початок збігається з вхідним перерізом трубопроводу.

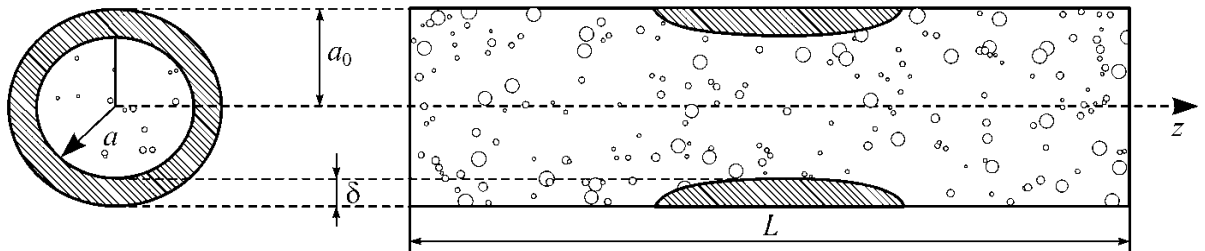


Рисунок 3.1 – Схема трубопроводу з газогідратними утвореннями на внутрішніх стінках

Наведені вище допущення дозволяють для опису руху газу використовувати стаціонарні рівняння неізотермічного плинину газу в каналі у квазіодномірних наближеннях [96, 97]:

$$m_g \frac{dw_g}{dz} = -S \frac{dp}{dz} - f, \quad (3.1)$$

$$m_g c_g \frac{dT_g}{dz} = \frac{m_g}{\rho_g} \frac{dp}{dz} + m_g l \frac{dk_l}{dz} - Q_{g\sigma}, \quad (3.2)$$

$$f = 2\pi a \tau, \quad (3.3)$$

$$\tau = 0,125 \lambda \rho_g w_g^2, \quad (3.4)$$

$$\lambda = \{1,8 \lg(\text{Re}) - 1,5\}^{-0,5}, \quad (3.5)$$

$$\text{Re} = 2\alpha\rho_g w_g / \mu_g, \quad (3.6)$$

де $Q_{g\sigma} = 2\pi\alpha q_{g\sigma}$, $m_g, w_g, \rho_g, c_g, \mu_g$ масова витрата, швидкість, густина, питома теплоємність та коефіцієнт динамічної в'язкості відповідно, p – тиск газу, f і λ – сила та коефіцієнт гідравлічного опору, S – площа поперечного перерізу каналу, T_g – температура газу, l_w – прихована теплота пароутворення води, $Q_{g\sigma}$ – інтенсивність відведення тепла, віднесена до одиниці довжини трубопроводу.

У рівнянні збереження імпульсів (3.1) враховано гідравлічний опір стінок трубопроводу, в рівнянні збереження енергії (3.2) – теплові ефекти конденсації пари і відведення тепла до внутрішньої стінки каналу.

Вода, що міститься в потоці, буде витратитися на утворення газогідратів, тому закон збереження маси для води можемо записати в такому вигляді:

$$m_g \frac{dk_g}{dz} = -J_w, J_w = 2\pi\alpha j_w, \quad (3.7)$$

де J_w – інтенсивність витрати води на гідратоутворення.

Прийнявши, що волога, яка міститься в газовому потоці з масовою концентрацією k_w може знаходитися в двох агрегатних станах – у вигляді рідких крапельок з концентрацією k_l та у вигляді пари в газовій фазі з масовою концентрацією k_v [98]. Масовий вміст води k_w пов'язаний з k_l та k_v таким співвідношенням:

$$k_w = k_l + (1 - k_l)k_v \quad (3.8)$$

Рівняння (3.1) - (3.7) замикаються умовою сталості масової витрати

газу:

$$m_g = m_{g0} = \text{const}, \quad (3.9)$$

де $m_g = \rho_g w_g S$, $S = \pi a^2$, рівняння для розподілу рівноважної концентрації водяної пари вздовж трубопроводу

$$k_v = \frac{p_v^* R_g}{p R_v} \exp\left(-\frac{T_v^*}{T_g}\right) \quad (3.10)$$

умова термодинамічної рівноваги для гідрату [99]:

$$T_s(p) = T_{h^*} \ln(p/p_{s0}) + T_{s0}, \quad (3.11)$$

рівняння стану газу $p_g = \rho_g R_g T_g$.

Тут $T_s(p)$ – рівноважна температура гідратоутворення, p_{v^*} , T_{v^*} та T_{h^*} – емпіричні параметри, R_g та R_v – приведені газові сталі для природного газу та водяної пари.

Крім того, для однозначного вирішення зазначеної системи рівнянь необхідно записати співвідношення, що визначає поточне положення границі «газовий потік-газогідрат»

$$\partial \delta / \partial t = j_h / \rho_h, \quad (3.12)$$

де j_h – інтенсивність гідратоутворення, ρ_h – густина гідрату, t – час.

Прийнявши, що відкладення газових гідратів починається в перетині каналу $z = z_s$, де на стінках конденсується вода і виконується умова

$T_{\sigma} < T_{\sigma}(p)$ (T_{σ} – температура внутрішньої поверхні каналу). При цьому відкладення може відбуватися в двох режимах, а саме: теплового балансу і дефіциту води [100].

Перший режим реалізується в тих ділянках труби, на яких вода в газовому потоці міститься в достатній кількості. У цьому випадку інтенсивність утворення газогідратів лімітується відведенням тепла від внутрішньої поверхні труби і визначається з умови теплового балансу на межі розділу газ-гідрат:

$$l_h^j = q_{\sigma G} - q_{g\sigma} \quad (3.13)$$

З урахуванням співвідношення, що визначає інтенсивність тепловіддачі від потоку до внутрішньої стінки каналу:

$$q_{g\sigma} = \alpha_{g\sigma} (T_g - T_{\sigma}), \quad (3.14)$$

$$\alpha_{g\sigma} = \lambda_g \text{Nu}(2a)^{-1}, \quad (3.15)$$

$$\text{Nu} = 0,021 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,43}, \quad (3.16)$$

$$\text{Pr} = \mu_g c_g / \lambda_g, \quad (3.17)$$

де l_h - питома теплота гідратоутворення, динамічна в'язкість $\mu_{\text{г}}$ теплоємність c_g і коефіцієнт теплопровідності газу λ_g визначені при середній температурі потоку.

Інтенсивність теплопередачі між стінкою трубопроводу та ґрунтом приймемо у вигляді [101]:

$$q_{\sigma G} = \alpha_{\sigma G} (T_{\sigma} - T_G), \quad (3.18)$$

$$\alpha_{\sigma G} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{\lambda_h} \ln \frac{a_0}{a} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{\lambda_i} \ln \frac{a_i}{a_{i-1}} + \frac{2}{\lambda_G} \ln \left(\frac{h}{a_2} + \sqrt{\left(\frac{h}{a_2} \right)^2 - 1} \right) \right)^{-1} \quad (3.19)$$

Через утворення твердих відкладень відбувається зменшення вологи в потоці, і внаслідок цього, починаючи з деякого перерізу трубопроводу, його покривання гідратною кіркою відбувається в другому режимі. Для розрахунку інтенсивності J_h , беручи до уваги стехіометричну умову $j_w = (1 - k_{gh})j_h$, запишемо наступні вирази:

$$j_w = \rho_g v^{(D)} \text{Sh} k_w \quad (3.20)$$

$$\text{Sh} = 0,021 \text{Re}^{0,8} (\text{Pr}^{(D)})^{0,43}, \quad (3.21)$$

$$\text{Pr}^{(D)} = \nu / \nu^{(D)} \quad (3.22)$$

де k_{gh} – масовий вміст газу в гідраті, $\nu^{(D)}$ – коефіцієнт дифузії молекул води до поверхні розділу «газ-гідрат», ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості газу, Sh – число Шервуда, $\text{Pr}^{(D)}$ – дифузійне число Прандтля.

3.2 Оцінка потенційних ризиків гідратоутворення за нафтогазовими регіонами

Газові гідрати метану утворюються за експлуатаційних тисків понад 30 атм. за температури менше 275,5 К. (рис. 3.2) [48] Таким чином для оцінки потенційного ризику гідратоутворення потрібно мати наступні вхідні дані:

- тривалість холодної пори T , діб;

- середню температуру холодного періоду, °С;
- глибину промерзання ґрунту H , м;
- загальну протяжність викидних ліній трубопроводів L , м.

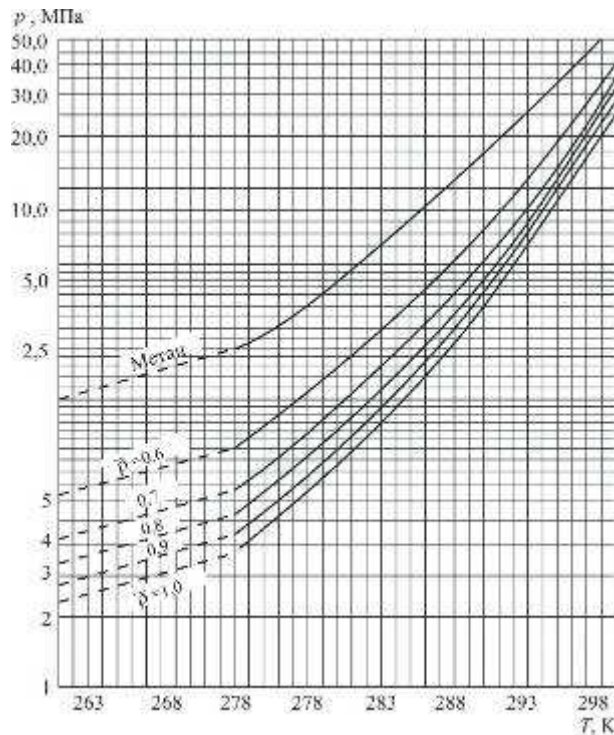


Рисунок 3.2 – Рівноважні криві утворення гідратів природних газів у залежності від температури T і тиску P для метану та природного газу з різною відносною густиною $\bar{\rho}$

На даному етапі використовуємо, для попередньої оцінки небезпеки виникнення позаштатних ситуацій внаслідок зменшення ефективного перерізу промислових трубопроводів у результаті гідратоутворення. У першому наближенні для оцінки потенційної небезпеки гідратоутворення використовуватимемо добуток вказаних параметрів. Величини глибин промерзання та протяжність викидних ліній свердловин наведені у таблиці 3.1.

На основі проведеного аналізу, для більш детального вивчення було вибрано Східний нафтогазовий регіон для досліджень, оскільки тут зосереджено найбільше газових свердловин, викидні лінії яких є в зоні потенційної небезпеки утворення газових гідратів.

Таблиця 3.1 – Характеристики нафтогазоносних регіонів України

Регіон	Область	Район	Глибина промерзання ґрунту, м	Сумарна довжина труб / газові родовища, км
Східний	Дніпрово-Донецька	Рябухинсько-Північно-Голубівський	0,8-1,4	134,6 / 0
		Машівсько-Шебелинський		952,5 / 42,0
		Глинсько-Солохівський	0,7-1,3	564,9 / 11,8
		Талалаївсько-Рибальський		336,6 / 21,6
		Руденківсько-Пролетарський	0,8-1,1	524,6 / 14,7
		Красноріцький	0,8-1,4	242,3 / 27,8
		Північного борту		743,6 / 113,8
		Співаківський		7,7 / 3,8
		Кальміус-Бахмутський	0,7-1,3	5,2 / 5,2
		Антонівсько-Білоцерківський		2,6 / 0
Західний	Передкарпатська	Більче-Волицький	0,7-1,0	284,7 / 236,2
		Бориславсько-Покутський		77,7 / 13,5
	Закарпатська	Солотвинський	0,4-0,8	1,4 / 1,4
		Мукачівський		5,3 / 5,3
	Волино-Поділ.	Бузький	0,7-1,0	3,5 / 3,5
		Волинський		1,7 / 1,7

Газотранспортна система викидних ліній свердловин Східного нафтогазопромислового регіону складає близько 3,5 тис. км [6]. З отриманих даних випливає, що найвищі ризики розвитку процесів гідратуутворення на родовищах Машівсько-Шебелинського, північного борту та Глинсько-Солохівського нафтогазоносних районів, що включає в себе приблизно 200 км викидних ліній газових свердловин та на родовищах Більче-Волицького району Західного нафтогазового регіону [8].

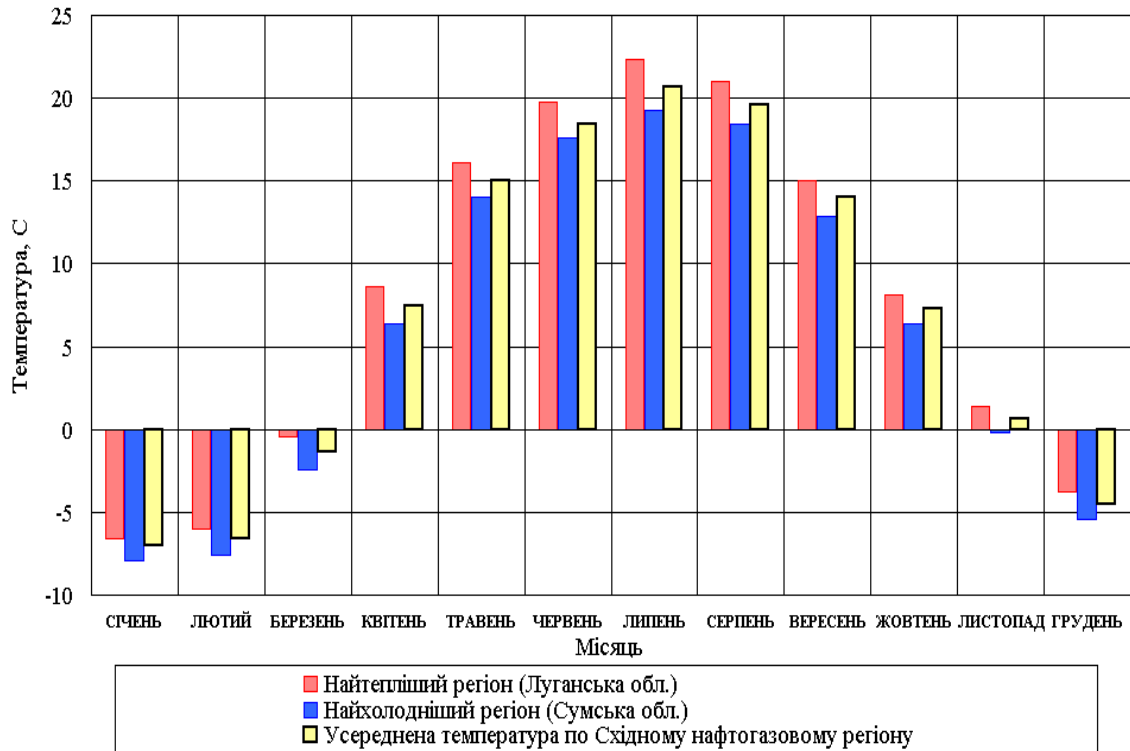


Рисунок 3.3 – Розподіл температури повітря по Східному нафтогазовому регіону

Аналіз температурного розподілу по Східного регіону показав, що найтеплішою областю є Луганська, а найхолоднішою – Сумська. Аналогічно для Західного регіону встановлено, що найтеплішою областю є Закарпатська, а найхолоднішою – Івано-Франківська. З урахуванням кількості родовищ по всіх областях було підраховано усереднену температуру повітря в році (рис. 3.3, 3.4) для нафтогазових регіонів [102].

Для прогнозування температури повітря використаємо відому аналітичну залежність визначення розподілу температури ґрунту з її глибиною [103].

Загальний вигляд формули температури в залежності від глибини та дня року:

$$T(z,t) = T_s + A_0 \cdot e^{\frac{-z}{d}} \cdot \sin \left[\frac{2 \cdot \pi \cdot (t - t_0)}{365} - \frac{z}{d} - \frac{\pi}{2} \right], \quad (3.23)$$

де t – день року, доба; z – глибина ґрунту, м; T_s – середньорічна температура повітря, °С; A_0 – річна амплітуда коливань температури, °С; t_0 – початковий час до виникнення мінімальної температури в році, доба; d – глибина демпфірування, м;

$$d = \sqrt{\frac{2 \cdot D_h}{w}}, \quad (3.24)$$

де D_h – коефіцієнт теплопровідності ґрунту, м²/с

$$w = \frac{2 \cdot \pi}{365} \quad (3.25)$$

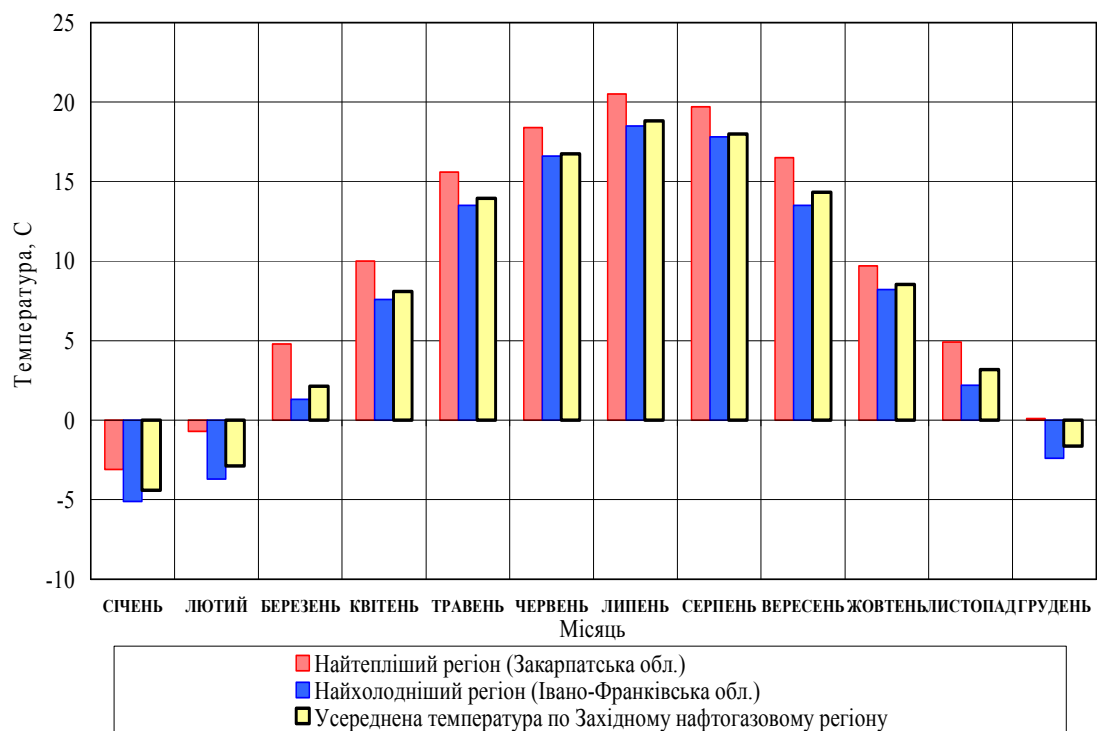


Рисунок 3.4 – Розподіл температури повітря по Західному нафтогазовому регіону

Змінні рівняння (3.23) визначають вплив клімату заданого регіону (T_s, A_0) і теплові властивості типового ґрунтового покриття (D_h).

При $z = 0$ (поверхня ґрунту), рівняння розподілу температури (3.23) набуде вигляду:

$$T(t) = T_s + A_0 \cdot \sin \left[\frac{2 \cdot \pi \cdot (t - t_0)}{365} - \frac{\pi}{2} \right] \quad (3.26)$$

Для конкретного Східного нафтогазового регіону: середня температуропровідність ґрунту $D_h = 0,256 \text{ m}^2 / \text{s}$ [104], середньорічна температура на поверхні ґрунту $T_s = 7^\circ \text{C}$, річна амплітуда коливань температури $A_0 = 13,5^\circ \text{C}$.

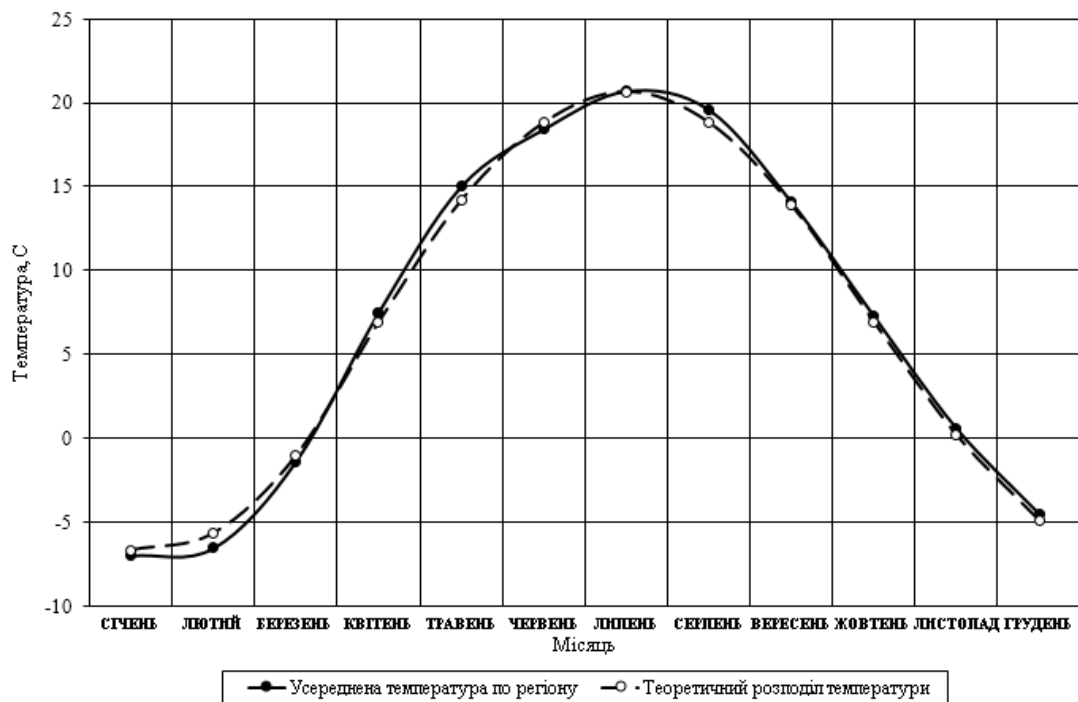


Рисунок 3.5 – Розподіл температури повітря по Східному нафтогазовому регіону

З порівняльного аналізу даних фактичного та теоретичного розподілу температури (рис. 3.5) навколишнього середовища випливає, що обраний варіант математичного опису є достатньо коректним, оскільки обидві лінії пролягають з невеликим відхиленням одна від одної. Отже, рівняння для розподілу температури будемо використовувати для подальших

розрахунків.

В основному промерзання ґрунтів даного регіону коливається в 0,7 – 1,4 м від поверхні ґрунту. За нормативними правилами глибина прокладання викидних ліній 0,8 – 1 м, в окремих випадках дозволяється 0,6 м, якщо над трубопроводом немає проїзду транспорту. Таким чином основну увагу слід звернути на пониження температур на таких глибинах.

Побудуємо річний розподіл температури ґрунту за формулою (3.23) для Східного нафтогазового регіону України (рис. 3.6).

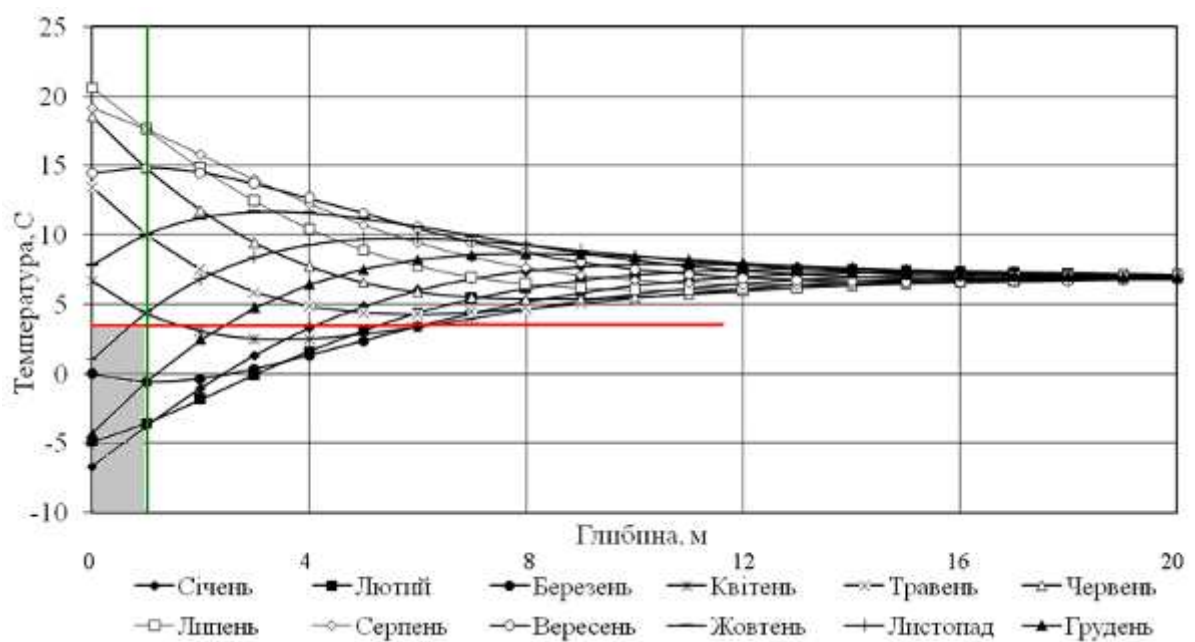


Рисунок 3.6 – Річний розподіл температури в залежності від глибини

З рисунку 3.6 випливає, що в зимовий (холодний) період (для регіону в цілому складає біля 120 діб), температура ґрунту по глибині зростає в порівнянні з температурою навколишнього середовища, що є не істотним для глибин залягання викидних ліній газових свердловин, а в періоди з плюсовою температурою навколишнього середовища, температура ґрунту незначно знижується.

Таким чином, на глибинах, де пролягають викидні лінії газових свердловин в зимовий (холодний) період зростає імовірність гідратоутворення, що в свою чергу призводить до інтенсифікації

внутрішньотрубної виразкової корозії, що тягне за собою негативні наслідки та до збільшення локальних напружень в трубі внаслідок концентрації у місцях глибоких дефектів.

3.3 Математичне моделювання впливу газового гідрату на внутрішньотрубну корозію

Природний газ є більш екологічним і економічно вигідним в порівнянні з іншим викопним паливом [73]. Ефективне перевезення з виробничих регіонів потребує широкої та продуманої системи трубопроводів. У багатьох випадках газ проходить велику відстань через складну мережу трубопроводів, призначених для швидкого та ефективного перевезення його до станцій первинної осушки газу.

Корозія, яка є однією з основних причин витоку / розриву трубопроводу, - це хімічна або електрохімічна реакція між металом та його середовищем, що призводить до погіршення матеріалу та його властивостей [27]. Характер і ступінь корозії є функціями концентрації та особливих комбінацій різних агресивних компонентів всередині труби, а також умови експлуатації трубопроводу, такий як рН, температура, швидкість, доступні окислювачі. 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 [43].

Для зведення до мінімуму ризиків корозії газопроводів, вченими було запропоновано різні методи. В широкому розумінні, ці методи поділяються на превентивні та виправні (корегуючі), багато з них використовуються в даний час, а деякі вдосконалюються. Однією з корегуючих технологій є використання датчиків електричного опору для реєстрації даних миттєвої швидкості корозії [105]. Отримані дані служать вихідними для

комп'ютерного встановлення точної швидкості корозії. Цей метод дозволяє проводити безперервний контроль без багаторазових проб рідини, що транспортується.

Прогнозуюча модель належить до категорії превентивних заходів. Вона може спрогнозувати вірогідний термін служби труби для промислового використання при плануванні часу заміни. Як корозія CO_2 (вуглекислотна корозія) так і корозія H_2S (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 [106]. На практиці, локалізована корозія є найнебезпечнішою з усіх та може призводити до серйозних аварій, тому саме її було б дуже важливо спрогнозувати. З своїм характером локалізована корозія металів є стохастичною [107] та пов'язана з двома стохастичними процесами: руйнуванням пасивної плівки та репасивацією відкритої зони [108]. Шмітт розробив стохастичну (ймовірну) модель для прогнозування локалізованої корозії, яка спричиняється дією потоку [109]. 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 розробці прогнозуючої моделі все це необхідно взяти до уваги.

Нами пропонується розробка емпіричної моделі розрахунку швидкості корозії [10, 11, 19], де газовий гідрат розглядається в якості локалізатора корозійних процесів. В моделі розглядались трубопроводи з вуглецевої сталі, по яких транспортується природний газ при різних показниках температури, тиску та показниках рН. Для прогнозування швидкості корозії було обрано норвезький стандарт NORSOK [110], в якому чітко пояснено всі критерії, та для оптимізації визначення параметрів напруження тертя було використано напрацювання ряду науковців на чолі з Мохуалдіном

[111], так як в стандарті NORSORK використовується спрощений підхід до їх визначення, та для коректного відображення та врахування всіх властивостей газорідних потоків, які необхідно розраховувати було використано праці Мамаєва та ін [113]. Введення коефіцієнта впливу гідратоутворення $K_{\text{гідр}}$ дало змогу коректніше спрогнозувати швидкість корозійних процесів.

Для усереднених експлуатаційних умов пропонується наступне рівняння швидкості корозії [110]:

$$V_{cr} = K_{\text{гідр}} \cdot K_t \cdot f_t^{0,36} \cdot \left(\frac{\tau}{19}\right)^{0,146 + 0,0324 \cdot \log f_t} \cdot f(pH)_t, \quad (3.27)$$

де $K_{\text{гідр}}$ - коефіцієнт впливу газового гідрату на швидкість корозії матеріалу; K_t - константа швидкості корозії при різних температурах, яка подана в табл. 3.2; $f(pH)_t$ - рН - фактор; f_t - коефіцієнт фугітивності; τ - напруження тертя.

Таблиця 3.2 – Константа швидкості корозії при різних температурах

Температура ($^{\circ}\text{C}$)	K_t
0	0,179
2,5	0,266
5	0,42
7,5	0,584
10	0,865
12,5	1,282
15	1,59
20	4,762

Модель базується на принципах турбулентного потоку, закритої

системи та умовах однорідної 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.

Нами розглядається модель швидкості внутрішньої корозії, що виникла в результаті гідратуутворення в наземному сегменті трубопроводу природного газу. Розроблена модель базується на стандарті NORSORK [110], Мохуалдіна та ін. [111] і застосуванні термодинамічних властивостей можливого складу гідрату. Склад гідрату є наступним: 90% решітки гідрату складає вода, 10% – інші компоненти. Іншим компонентом в даній роботі є природний газ із складом, який використовувався в лабораторії для Східного нафтогазового регіону (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Склад газу, що використовувався в лабораторії

Компонент	Мольний вміст, %
Метан	80,9
Етан	5
Пропан	3
Бутан	0,94
C ₅₊	0,1
Карбон (IV) оксид	10,06

pH – фактор в межах діапазону робочої температури розраховуємо за рівнянням (3.28) для діапазону значень $3,5 \leq pH < 4,6$ або за рівнянням (3.29) для $4,6 \leq pH \leq 6,5$.

$$f(pH)_t = 2,0676 - (0,2309 \cdot pH) \quad (3.28)$$

$$f(pH)_t = 4,342 - 1,051 \cdot pH + 0,0708 \cdot pH^2 \quad (3.29)$$

Напруження тертя на стінці трубопроводу, спричинене рухом газорідної суміші - це параметр, який береться до уваги при моделюванні швидкості корозії. Високе напруження тертя у трубі може спричинити

розвиток глибоких виразкових корозійних уражень, так звану *mesa-*корозію [112].

$$\tau = 0,125 \cdot \rho_{см} \cdot \lambda \cdot V_{см}^2, \quad (3.30)$$

де $\rho_{см}$ – густина газорідинної суміші, кг/м³; λ – коефіцієнт гідравлічного опору; $V_{см}$ – швидкість газорідинної суміші, м/с.

Для розрахунків коефіцієнта тертя необхідно визначити структуру течії газорідинної суміші [113]. Для цього потрібно порівняти безрозмірну швидкість суміші для заданих умов W_* з граничною швидкістю переходу від кільцевої структури течії до пробкової в трубопроводі $W_{зр}$.

$$W_* = \frac{4 \cdot (Q_g + Q_z)}{\pi \cdot d^2} \cdot \left(\frac{\rho_g - \rho_z}{d \cdot \sigma} \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_g} \right)^{1/2}, \quad (3.31)$$

$$W_{зр} = \left(2,2 - 0,0017 \cdot \left(\frac{\mu_z}{\mu_g} \right)^{-0,6} \right) \cdot 10^{\left(5,3 + 115 \cdot \frac{\mu_z}{\mu_g} \right) \cdot (1 - \phi)}, \quad (3.32)$$

$$\phi = \frac{Q_z}{Q_g + Q_z}, \quad (3.33)$$

де ρ_g – густина води, кг/м³; ρ_z – густина газу, за експлуатаційних умов, кг/м³; σ – коефіцієнт поверхового натягу, Н/м; d – внутрішній діаметр трубопроводу, м; Q_g – витрата води, м³/с; Q_z – витрата газу, приведена до експлуатаційних даних, м³/с.

При $W_{zp} > W_*$ - структура течії пробкова. Коефіцієнт гідравлічного опору для пробкової течії:

$$\lambda = \psi \cdot \lambda(\text{Re}, \varepsilon), \quad (3.34)$$

$$\lambda(\text{Re}, \varepsilon) = 0,067 \cdot \left(\frac{158}{\text{Re}_{cm}} + \frac{2 \cdot \Delta}{d} \right)^{1/5} \quad (3.35)$$

де Δ - шорсткість труб, м

$$\psi = \left(1 - 0,78 \cdot \phi \cdot \left(1 - e^{\left(-2,2 \cdot \sqrt{Fr_{cm}} \right)} \right) - 0,22 \cdot \left(1 - e^{\left(-15 \cdot \frac{\rho_{z.cm}}{\rho_n} \right)} \right) \right) \cdot \frac{1}{1 - \phi} \quad (3.36)$$

Критерій Рейнольдса та Фруда для суміші:

$$\text{Re}_{cm} = \frac{4 \cdot (Q_z + Q_g)}{\pi \cdot d} \cdot \left(\frac{\phi \cdot \rho_z}{\mu_z} + \frac{(1 - \phi) \cdot \rho_g}{\mu_g} \right) \quad (3.37)$$

$$Fr_{cm} = \left(\frac{4 \cdot (Q_z + Q_g)}{\pi \cdot d^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{g \cdot d} \quad (3.38)$$

При $W_{zp} < W_*$ - структура течії кільцева. Коефіцієнт гідравлічного опору для кільцевої течії:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \psi \quad (3.39)$$

де, при $Re_1 < 1500$:

$$\lambda_0 = 64/Re_1 \quad (3.40)$$

$$\psi = 0,95 - (0,22 - 0,055 \cdot Re_1 \cdot \Phi) \quad (3.41)$$

при $Re_1 > 1500$: $\psi = 0,95$

$$\lambda_0 = 0,3164/Re_1^{1/4} \quad (3.42)$$

Критерій Рейнольдса для рідини:

$$Re_1 = \frac{4 \cdot Q_g \cdot \rho_g}{\pi \cdot d \cdot \mu_g} \quad (3.43)$$

$$\Phi = \varphi \cdot (1 - \varphi)^3 \cdot g \cdot d \cdot \left(\frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot Q_g} \right)^2 \quad (3.44)$$

Дійсний водовміст рівний:

при $W_* > 3,3$

$$1 - \varphi = (0,523 + 0,02 \cdot W_*) \cdot (1 - \varphi)^{(0,267 + 0,02 \cdot W_*)} \quad (3.45)$$

при $W_* < 3,3$

$$1 - \varphi = 0,74 \cdot (3,3 - W_*) + \left(0,67 - 0,048 \cdot (W_* - 2)^2 \right) \cdot (1 - \varphi)^{(0,78 - 0,12 \cdot W_*)} \quad (3.46)$$

Для приведення густини газу до експлуатаційних параметрів скористаємося

залежністю:

$$\rho_z = \rho_{z.cm} \cdot \frac{P \cdot T_{cm}}{Z \cdot P_{am} \cdot T} \quad (3.47)$$

де T_{cm} - стандартна температура, К; P_{am} - атмосферний тиск, МПа. Z - коефіцієнт стисливості газу [115, 116].

$$Z = 1 - \frac{0,0241 \cdot P_{зв}}{1 - 1,68 \cdot T_{зв} + 0,78 \cdot T_{зв}^2 + 0,01077 \cdot T_{зв}^3}, \quad (3.48)$$

$$\text{де } P_{зв} = \frac{P}{P_{кр}}, \quad T_{зв} = \frac{T}{T_{кр}}; \quad (3.49)$$

$$P_{кр} = \sum_{i=1}^n P_{кри} \cdot y_i, \quad T_{кр} = \sum_{i=1}^n T_{кри} \cdot y_i; \quad (3.50)$$

де P , T – задані тиск і температура газу; $P_{кр}$, $T_{кр}$ – псевдокритичні тиск і температура газу; $P_{зв}$, $T_{зв}$ – псевдозведені тиск і температура газу; $P_{кри}$, $T_{кри}$ – критичний тиск і критична температура i -го компонента.

Густина газу за стандартних умов, кг/м³:

$$\rho_{z.cm} = \sum_{i=1}^n \rho_i \cdot y_i \quad (3.51)$$

де n – кількість компонентів у складі газу; y_i – молярні (об'ємні) концентрації компонентів, частка одиниці.

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_m}, \quad (3.52)$$

де M_i – молекулярна маса i -ого компонента;

Густина газорідинної суміші:

$$\rho_{\text{сум}} = \rho_z \cdot \phi + \rho_g \cdot (1 - \phi), \quad (3.53)$$

Швидкість газорідинної суміші:

$$V_{\text{см}} = \frac{Q_z + Q_g}{F} = \frac{4 \cdot (Q_z + Q_g)}{\pi \cdot d^2}, \quad (3.54)$$

Витрата газу приведена до експлуатаційних параметрів:

$$Q_z = Q_{z.\text{см}} \cdot \frac{Z \cdot T \cdot P_{\text{ам}}}{T_{\text{см}} \cdot P}, \quad (3.55)$$

Динамічний коефіцієнт в'язкості газу:

$$\mu_z = 5,1 \cdot 10^{-6} \cdot \left(1 + \rho_n \cdot (1,1 - 0,25 \cdot \rho_n)\right) \times \\ \times \left(0,037 + T_{\text{np}} \cdot (1 - 0,104 \cdot T_{\text{np}})\right) \cdot \left(1 + \frac{P_{\text{np}}^2}{30 \cdot T_{\text{np}}^{-1}}\right) \quad (3.56)$$

Динамічний коефіцієнт в'язкості води при заданих тиску і температурі визначаємо за формулами:

При $273 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$

$$\mu_{\text{в}} = 10^{\left(\frac{1301}{998.333 + 8.1855(T-293) + 0.00585(T-293)^2} \right) - 1.30233} \cdot 10^{-3} \quad (3.57)$$

При $293 \text{ K} < T \leq 373 \text{ K}$

$$\mu_{\text{в}} = 1,002 \cdot \left(10^{\left(\frac{1,3272 \cdot (T-293) - 0,001053 \cdot (T-293)^2}{(T+378)} \right) \cdot 10^{-3}} \right) \quad (3.58)$$

Однак в даному дослідженні розглядалось рівняння (3.57), оскільки діапазон температур, який використовувався знаходиться в цих межах.

Необхідні дані для компонентів $\omega_i, T_{\text{кри}}, P_{\text{кри}}, M_i$ гідрату наведені в таблиці 3.4.

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:

$$f_T = a \cdot \sum_{i=1}^n P_i \quad (3.59)$$

Коефіцієнт леткості, як функція температури та тиску визначається за формулами [117].

При $P < 25 \text{ МПа}$:

$$a = 10 \cdot P \cdot \left(0,0031 - \frac{1,4}{T} \right) \quad (3.60)$$

При $P > 25$ МПа:

$$a = 10 \cdot 2,5 \cdot \left(0,0031 - \frac{1,4}{T} \right) \quad (3.61)$$

Таблиця 3.4 – Відповідні значення для компонентів гідрату

Компонент	ω_i , %	$T_{кри}$, К	$P_{кри}$, МПа	M_i , кг/кмоль
CH ₄	8,09	190,60	4,599	16,043
C ₂ H ₆	0,5	305,3	4,872	30,07
C ₃ H ₈	0,3	369,8	4,248	44,097
n-C ₄ H ₁₀	0,094	425,1	3,796	58,124
n-C ₅ H ₁₂	0,01	469,7	3,370	72,151
CO ₂	0,1006	304,2	7,383	44,011
H ₂ O	90	647,1	22,055	18,016

Однак для цього дослідження застосовано рівняння (3.60), оскільки більшість операцій в трубопроводі виконуються під тиском нижче 25 МПа; до того ж, гідрати здатні утворюватись навіть при тиску 2,5 МПа.

Вихідні дані для оцінки характеристик моделі наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Параметри, використані для тестового моделювання

Параметр	Значення
Робоча температура, °С	0; 1; 2; 3; ... 17; 18; 19
Робочий тиск, МПа	1; 1,5; 2; ... 9; 9,5; 10
Атмосферний тиск, МПа	0,101325
Температура за стандартних умов, К	293
Усереднений дебіт рідини в трубопроводі, тис.м ³ /день	0,1
Усереднений дебіт газу в трубопроводі, тис. м ³ /день	10
Діапазон рН	3.5 - 6.5
Внутрішній діаметр труби, м	0,086

Отримані результати, загалом, збігаються з очікуваними. Вплив температури на швидкість корозії, згідно прогнозної моделі при тиску 3 МПа та рН 6 представлено на рисунку 3.7. Як бачимо з рисунку, швидкість корозії збільшується зі збільшенням температури. Це повністю узгоджується з різноманітними експериментальними та прогнозуючими моделями і може бути пов'язано з вторинним впливом температури на розчинність кородуючої речовини, що є найбільш типовим фактором впливу на корозію. Дослідження показали, що зміна робочої температури спричиняє вплив на багато інших факторів, які, в свою чергу, впливають на швидкість корозії.

З рисунка 3.7 видно, що в діапазоні досліджуваної температури та тиску гідратуутворення, мінімальна швидкість корозії для трубопроводу складає приблизно 1,1 мм/рік, що характеризує рівномірне ураження стінки матеріалу трубопроводу. Таке значення пояснюється тим, що грудки гідрату збільшуватимуться у розмірі і це призведе до розвитку точкової та щілинної корозії.

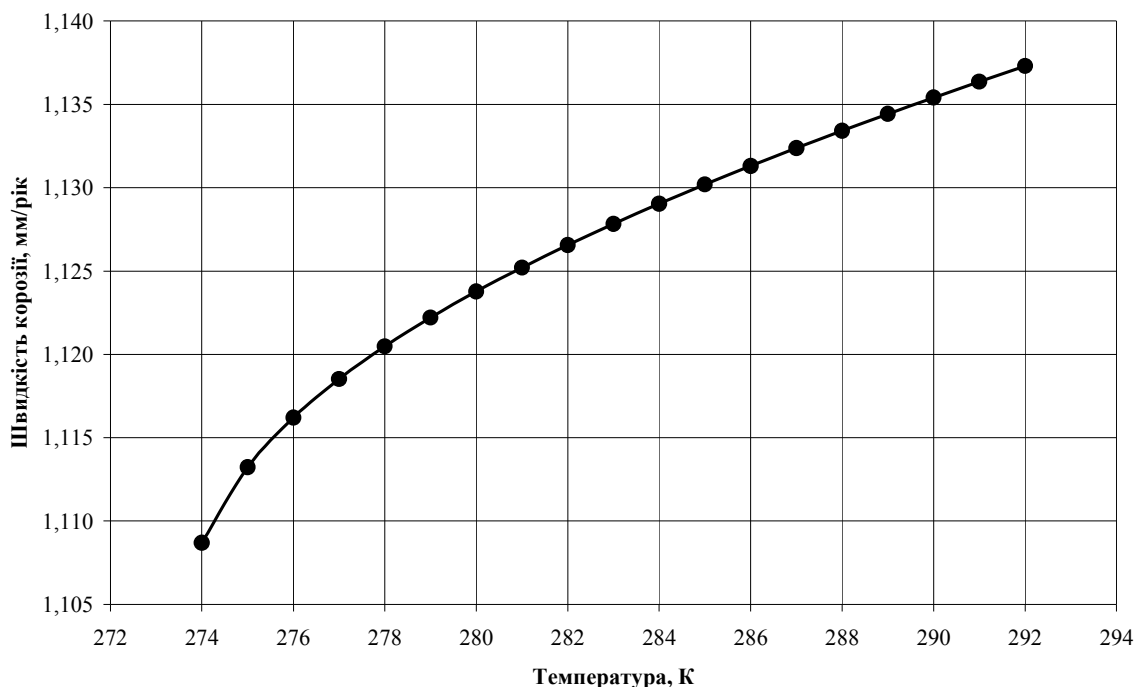


Рисунок 3.7 – Швидкість корозії в залежності від зміни температури при рН = 6,0 і тиску 3 МПа

Напруження виникає при деформації під час транспортування, при нерівномірному охолодженні продукції. Просторові (геометричні) зміни та інші опори в потоці також спричиняють підвищенню дотичного напруження. Також, різні режими потоку та перешкоди можуть викликати коливання дотичного напруження в тих 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.

При підвищенні робочого тиску, швидкість ерозійної корозії збільшується (рис. 3.8). 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, що транспортується і це сприяє гідратуутворенню через турбулентність.

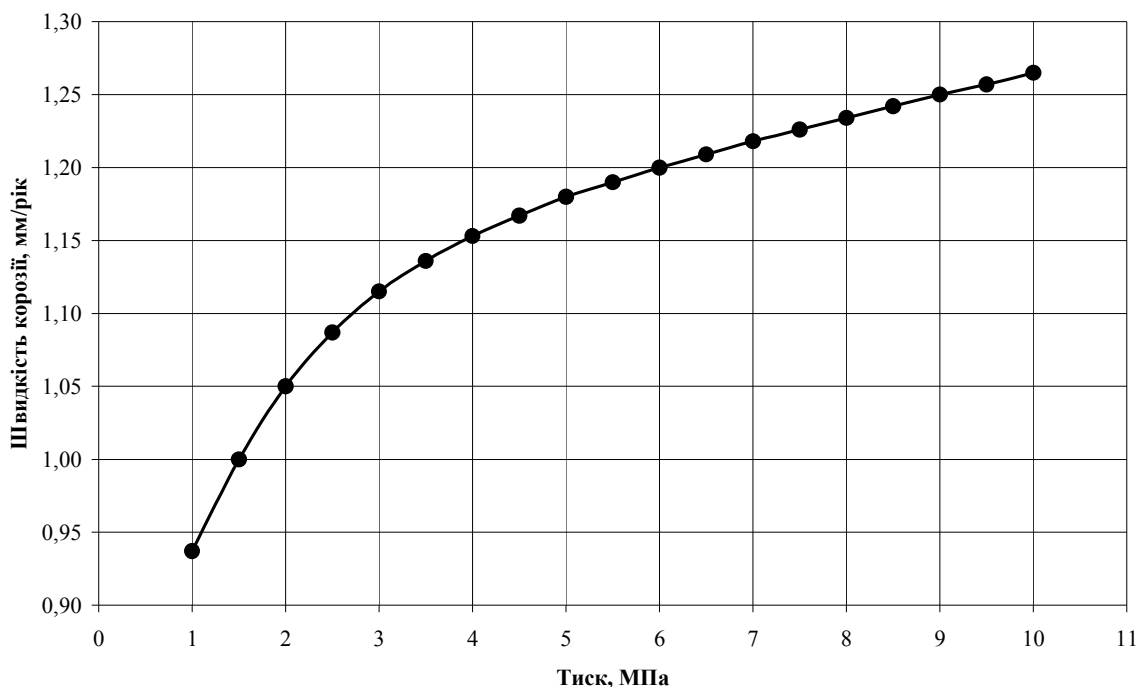


Рисунок 3.8 – Швидкість корозії в залежності від зміни тиску при рН = 6,0 і температурі 2,5°C.

На звуженні, що зумовлено утвореним газовим гідратом відбувається перепад температури під дією ефекту Джоуля-Томсона (розширення газу при його охолодженні), як наслідок, відбувається нарощення існуючих. Наявність зварних точок (патрубків, трійників тощо), бруду, лусок, щілин та піщинок також сприяють утворенню зародків, а незв'язана вода виступає в ролі посилюючого агенту, оскільки область контакту газу та води є гарною точкою утворення зародків гідратів. З часом, утворені гідрати збільшуються кількісно та у розмірі через їх скупчення всередині трубопроводу.

З рисунку 3.9 випливає, що швидкість корозії збільшується зі зменшенням показника рН, що пояснюється тим, що у більш кислих середовищах корозійні реакції проходять швидше.

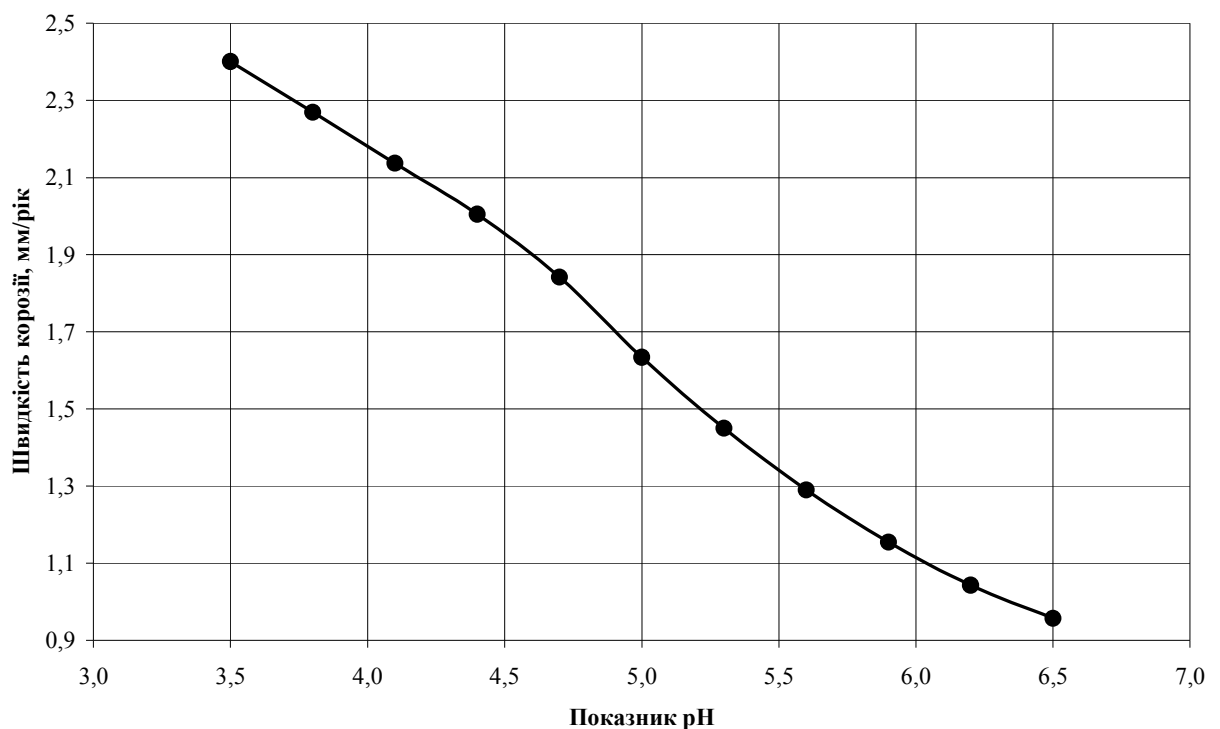


Рисунок 3.9 – Швидкість корозії в залежності від показника рН при тиску 3 МПа та температурі 2,5 °С

Запропонована модель дає змогу прогнозувати корозійні процеси на газопроводах з урахуванням гідратуутворення. Проведено оцінку впливу тиску, температури на швидкість корозійних процесів і показано що при

найсприятливіших умовах швидкість корозії під дією газогідратів може досягати 1,1 мм/рік. При такому показникові, трубопровід зазнає значних пошкоджень при відсутності негайних ремонтних заходів. Різке підвищення швидкості корозії негативно впливає на роботу трубопроводу, знижуючи експлуатаційний ресурс трубопроводу. Збільшення робочого тиску підвищує температуру гідратоутворення, але водночас призводить до збільшення швидкості ерозійної корозії. Також показано вплив рН середовища в якому утворюється газовий гідрат, за результатами прогнозноної моделі швидкість корозії зростає з рівнем підкислення середовища.

Для вивчення впливу режиму експлуатації на швидкість корозії матеріалу викидних ліній потрібно реалізувати наступний розрахунковий алгоритм (ДОДАТОК А).

Висновки до третього розділу:

1. Проведено критичний аналіз існуючих моделей прогнозування швидкості корозії. Вибрано найпрогресивний спосіб розрахунку швидкості корозії на базі норвезького стандарту та адаптовано його за рахунок коректного відображення та врахування всіх властивостей газорідних потоків. На основі об'єднання декількох підходів розроблено математичну модель внутрішньотрубної корозії з урахуванням гідратуутворення шляхом введення коефіцієнт впливу гідратуутворення на швидкість корозії $K_{\text{гдр}}$.

2. Запропонована модель дає змогу прогнозування корозійних процесів у газопроводах з урахуванням гідратуутворення. Проведено оцінку впливу тиску, температури на швидкість корозійних процесів і показано що при найсприятливіших умовах швидкість корозії під дією газогідратів може досягати 1 мм/рік.

3. Проведено оцінку потенційних ризиків гідратуутворення за нафтогазовими регіонами за чотирьма характеристичними показниками: глибиною промерзання ґрунту, тривалістю холодної пори року, середньою температурою холодного періоду та загальною протяжністю викидних ліній. Встановлено, що найвищі потенційні ризики припадають на родовища Машівсько-Шебелинського, Північного борту та Глинсько-Солохівського районів Східного нафтогазового регіону та Більче-Волицького району Західного нафтогазового регіону.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ НА КОРОЗІЮ ТА ДОВГОВІЧНІСТЬ ПРОМИСЛОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ

Одночасно з розвитком нафтогазової промисловості необхідно розв'язувати проблеми охорони навколишнього середовища, оскільки ґрунт, вода, повітря, які виступають безпосередніми факторами технологічного процесу, зазнають несприятливої трансформації, і тільки зниження або усунення негативних наслідків гарантує екологічну та економічну безпеку.

Значення природного газу для економіки України важко переоцінити. Частка газу в структурі споживання первинних енергоносіїв (45 %) приблизно вдвічі перевищує середньоєвропейські та середньосвітові показники. Газова промисловість України сьогодні – провідна галузь паливно-енергетичного комплексу, а газотранспортна система – її стержень, яка вирішує два найголовніші завдання: забезпечення природним газом промислових і побутових споживачів та населення, нарощення видобутку залишкових запасів (з основних за запасами родовищ видобуток перевищує 85%), ці родовища ще мають значні запаси і забезпечують основний видобуток газу в Україні та відкриття нових родовищ (покладів) природного газу.

Проблемою перекачування продукції є ряд негативних чинників, одним з яких є перекриття перерізу трубопроводу газогідратними утвореннями, що спричиняє до фінансових затрат та зменшення видобутку газу. Закупорка газовими гідратами промислових газопроводів в осінньо-зимовий період завжди супроводжується сприятливими термодинамічними умовами середовища, високим тиском та низькою температурою транспортування.

4.1 Оцінка впливу концентрації напружень

Для конструкцій нафтогазової промисловості циклічне навантаження здійснюється за напружень, що нижчі за границю текучості матеріалу. В цьому випадку, наявність концентрації напружень приводить до сильного збільшення локальних напружень циклу, рівень яких і визначає втомну довговічність трубопроводу [118].

Теоретичні і експериментальні дослідження показують, що в зоні різкої зміни форми пружного тіла (концентратора), тобто за наявності механічних пошкоджень (каверни, тріщини, виточки, корозійні ураження), виникають підвищені напруження. Вигляд внутрішньої поверхні трубопроводу показано на рисунках 4.1 та 4.2. Наявність концентраторів напруження суттєво впливає на процес втомного руйнування [119].



Рисунок 4.1 – Загальний вигляд внутрішньої стінки труби



Рисунок 4.2 – Профілограма внутрішньої стінки викидної лінії

Кількісною характеристикою концентрації напруження є теоретичний коефіцієнт концентрації напружень α_{σ} [120].

$$\alpha_{\sigma} = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\text{nom}}}, \quad (4.1)$$

де σ_{\max} – найбільші місцеві напруження; σ_{nom} – номінальні напруження.

Для оцінки впливу концентрації на міцність матеріалу вводиться ефективний коефіцієнт концентрації K_{σ} , який дорівнює відношенню руйнівного навантаження зразка без концентратора до руйнівного навантаження зразка з таким же перерізом з концентратором напружень.

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1k}}, \quad (4.2)$$

де σ_{-1} – границя витривалості зразків без концентрації напружень, а σ_{-1k} – границя витривалості зразків з концентрацією напружень, які підраховані як номінальні напруження для гладкого зразка з таким же поперечним перерізом.

Для приблизного підрахунку ефективного коефіцієнта концентрації K_{σ} , скористаємося [121] отримаємо:

$$K_{\sigma} = 1 + q_{\sigma} (\alpha_{\sigma} - 1), \quad (4.3)$$

де q_{σ} – коефіцієнт чутливості до концентрації напружень, для Ст20

$$q_{\sigma} = 0,75$$

Для розрахунку теоретичного коефіцієнта концентрації скористаємося залежностями, які залежать від довжини (c), ширини (d) і глибини (b) [119].

Спрощена залежність для розрахунку теоретичного коефіцієнта

концентрації.

$$\alpha_{\sigma} = 1 + 2 \cdot \frac{a}{b}, \quad (4.4)$$

де a, b – відповідно пів осі еліптичного дефекту.

Для окремої каверни (лункоподібної раковини) рекомендується застосувати формулу:

$$\alpha_{\sigma} = 1 + 3,75 \cdot \frac{b}{d} \cdot \frac{1,12 - 0,9 \cdot \frac{b}{c}}{1 - \frac{b}{h \cdot \left(1 - 1,5 \cdot \left(\frac{b}{c}\right)\right)}} \quad (4.5)$$

Для механічних пошкоджень типу вм'ятина та для умов $0,1 \leq d/D \leq 0,3$ та $0 \leq b/\delta \leq 2$, D – зовнішній діаметр трубопроводу, м; δ – середня товщина стінки, м.

$$\alpha_{\sigma} = 1 + 2 \cdot \frac{b}{h} + 0,475 \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^2 - \frac{b}{D} \cdot \left(5 - \frac{b}{h} - 0,75 \cdot \left(\frac{b}{h}\right)^2\right) \quad (4.6)$$

Основні результати розраховані за формулами (4.3 – 4.6) представлені в таблиці 4.1, з зазначенням геометричних розмірів відповідних корозійних дефектів.

З даних таблиці 4.1 випливає, що ефективний коефіцієнт концентрації для різних видів каверн суттєво залежить від їх форми. Таким чином, сумарне напруження у внутрішній стінці пошкодженого трубопроводу буде більше в 1,243– 4,595 рази для дефекту з великими повздовжніми розмірами і малою глибиною та дефекту з великою глибиною ураження відповідно, що дає змогу впевнено говорити, про істотний негативний вплив локальних корозійних уражень.

Таблиця 4.1 – Результати розрахунку ефективного коефіцієнта концентрації

Геометричні розміри дефекту			Теоретичний коефіцієнт концентрації			Ефективний коефіцієнт концентрації		
c, мм	d, мм	b, мм	за формулою 4.4	за формулою 4.5	за формулою 4.6	за формулою 4.4	за формулою 4.5	за формулою 4.6
3,837	3,439	1,348	2,793	2,55	1,598	2,344	2,162	1,523
3,407	1,786	1,191	2,048	3,545	1,71	1,786	2,909	1,607
18,19	9,525	0,711	2,047	1,324	1,421	1,785	1,243	1,391
14,354	10,517	1,158	2,465	1,486	1,499	2,099	1,364	1,449
13,758	4,366	1,455	1,635	2,496	1,595	1,476	2,122	1,521
4,696	1,389	1,25	1,592	4,595	1,893	1,444	3,696	1,745
6,747	6,218	1,235	2,843	1,829	1,525	2,382	1,622	1,468

Таблиця 4.2 – Напруження в околі корозійних дефектів при штатних режимах експлуатації

Нафтогазовий регіон	Робочий тиск, <u>максимальний середній</u> , МПа	Напруження в стінці трубопроводу <u>максимальне середнє</u> , МПа	Напруження в околі корозійного дефекту, <u>максимальне середнє</u> , МПа
Машівсько-Шебелинського	<u>9,8</u>	<u>141,2</u>	<u>175,5–521,8</u>
	4,8	132,1	164,1–488,0
Глинсько-Солохівського	<u>12,8</u>	<u>147,9</u>	<u>183,8–546,5</u>
	8,1	137,8	171,3–509,3
Північного борту	<u>7,0</u>	<u>135,7</u>	<u>168,7–501,7</u>
	5,4	133,0	165,3–491,6
Більче-Волицький	<u>3,9</u>	<u>130,7</u>	<u>161,3–483,1</u>
	<u>2,1</u>	128,3	157,9–474,2

Для встановлення напружень в околі корозійного дефекту нафтогазових регіонів з найвищими потенційними ризиками гідратоутворення використано усереднені експлуатаційні дані для кожного регіону окремо. Встановлено, що на Глинсько-Солохівському нафтогазовому регіоні прослідковується найвищі експлуатаційні тиски і тим сами найвищі значини напруження в околі корозійного дефекту (табл. 4.2)

Отже, з отриманих результатів розрахунку коефіцієнтів концентрації напружень випливає, що напруження в трубі з дефектами в декілька разів перевищують номінально-розрахункові, що вказує на необхідність збільшення діапазону рівнів навантажень для механічних та корозійно-механічних випробовувань. На основі проведених розрахунків вибрано діапазон напружень для проведення механічних випробовувань 240 – 510 МПа.

4.2 Вплив газогідратів та концентрації корозивних компонентів на характер та швидкість корозійних процесів на трубопроводах

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, я лише інтенсифікує і локалізує вплив корозивних компонентів пластових вод (рис 4.3). 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.

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 (рис. 4.3, б).

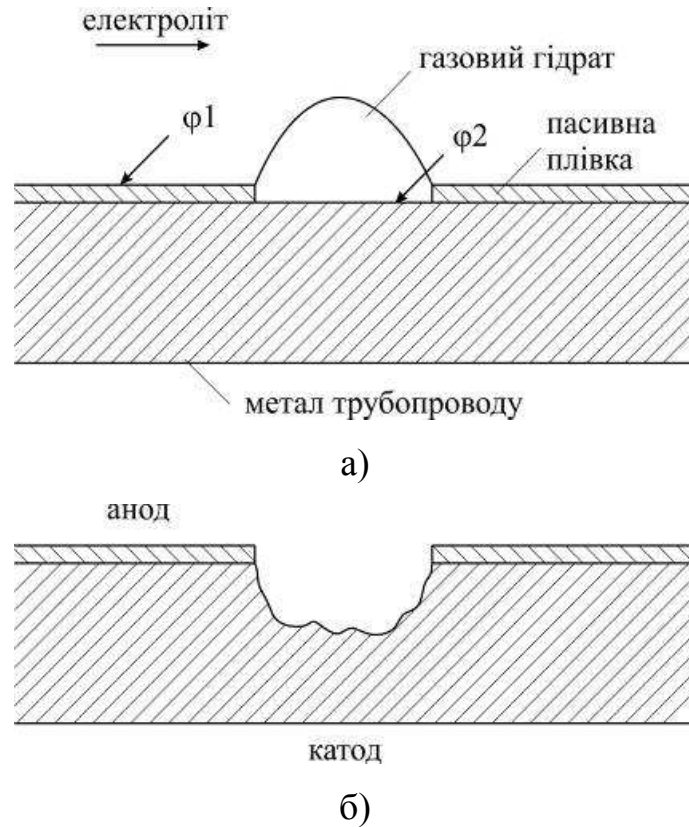


Рисунок 4.3 – Сумісний вплив газового гідрату та пластових вод на метал трубопроводу на першій (а) та другій (б) стадії

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 [122-124].

Дослідження корозії в модельних середовищах (МС), які відповідають ґрунтам з хлоридним типом засолення (табл. 2.2) показали (рис. 4.4, 4.7) відчутне збільшення швидкості загальної корозії з зростанням концентрації хлорид-іонів при переході від МС1 до МС2, і дещо менше при переході від МС2 до МС3 [2, 9, 122-124]. Подібний характер впливу прослідковується для обох досліджуваних сталей.

Проаналізувавши разом рис. 4.4, рис. 4.5 та 4.8 та порівнявши швидкості загальної та локальної корозії можемо констатувати яскраву інтенсифікацію локальних корозійних процесів, причому вона зростає зі збільшенням концентрації хлорид-іонів.

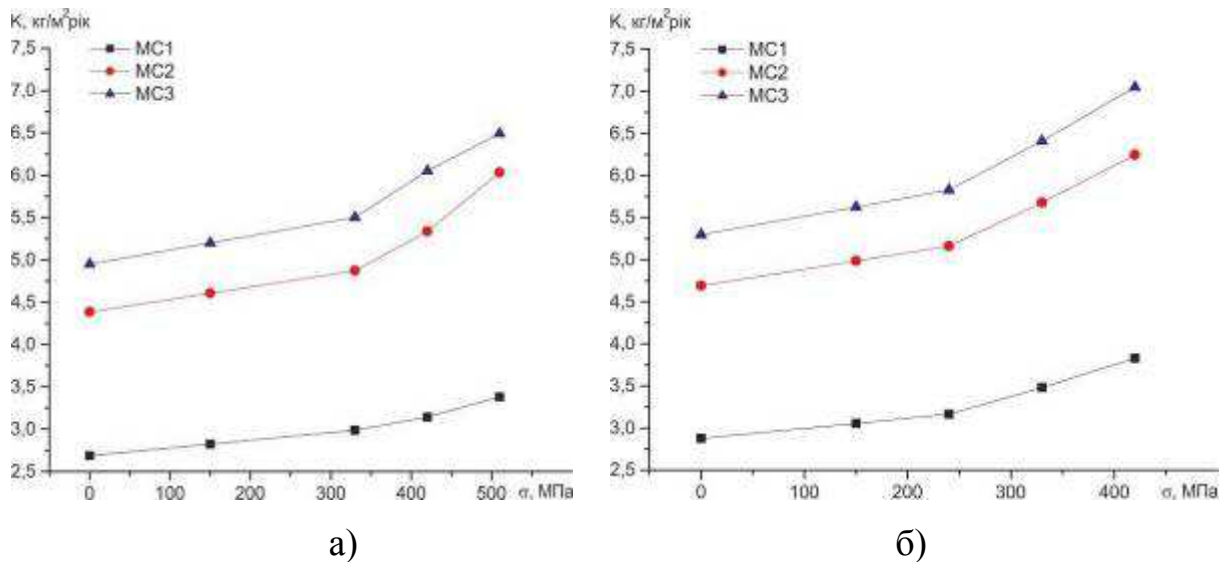
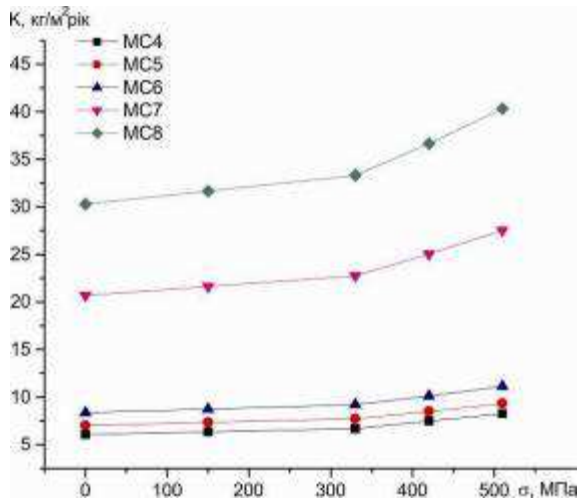
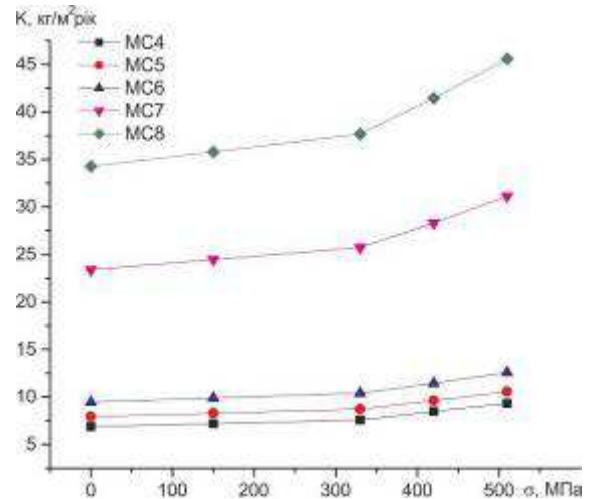


Рисунок 4.4 – Залежність швидкості загальної корозії у хлоридних електролітах: 17ГС (а) та Ст20 (б) (ґрунтова корозія)

Зі збільшенням концентрації хлорид-йонів дія механічного чинника теж істотно зростає як у випадку загальної корозійної деградації так і для локальної корозії. Для внутрішньотрубної корозії у високомінералізованих пластових водах (рис 4.5, 4.6, 4.8, 4.9) спостерігається різкий приріст швидкості корозії при переході від МС6 до МС7.

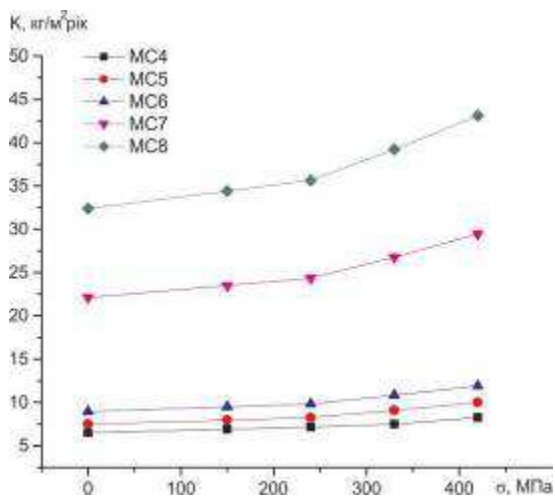


а)

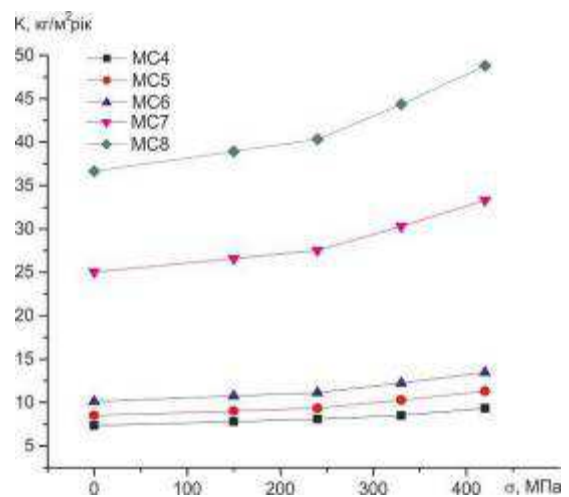


б)

Рисунок 4.5 – Залежність швидкості загальної корозії у хлоридних електролітах (внутрішньотрубна корозія): контрольний зразок (а) та зразок витриманий у газовому гідраті (б) для сталі 17ГС



а)



б)

Рисунок 4.6 – Залежність швидкості загальної корозії у хлоридних електролітах (внутрішньотрубна корозія): контрольний зразок (а) та зразок витриманий у газовому гідраті (б) для сталі 20

Така корозійна поведінка, на нашу думку, зумовлена прискореним руйнуванням пасивних плівок хлорид-іонами при досягненні певної критичної концентрації.

Спостерігається збільшення швидкості загальної та локальної корозії

для зразків витриманих у газовому гідраті в порівнянні з контрольними (рис 4.5, 4.6, 4.8, 4.9), з отриманих результатів було розраховано коефіцієнт впливу газового гідрату на корозію, який для загальної корозії складає – 1,13 та для локальної корозії – 1,32.

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. Так для обох розглянутих випадків корозії спостерігаємо інтенсифікацію впливу механічного чинника із збільшенням концентрації хлоридів. У МС1, МС4 та МС5 бачимо незначні зміни в динаміці процесу при переході з пружної в пружно-пластичну зону. У МС2, МС3, МС7 та МС8 ці зміни виражені більш яскраво (рис 4.7 - 4.9).

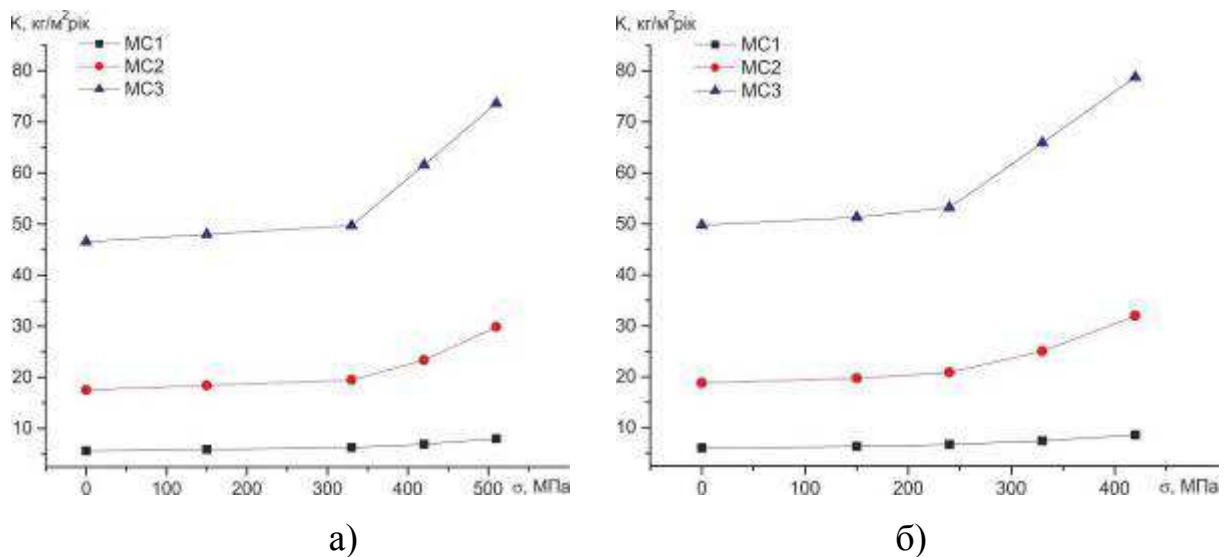


Рисунок 4.7 –Залежність швидкості локальної корозії у хлоридних електролітах: 17ГС (а) та Ст20 (б) (грунтова корозія)

При локальній корозії зі збільшенням рівня механічних напружень спостерігаємо значну інтенсифікацію корозійних процесів, особливо на ділянці пружно-пластичної деформації (діапазон $1,35 \sigma_{0,2}^* - 1,65 \sigma_{0,2}^*$ - для сталі 17ГС, та $1,45 \sigma_{0,2}^* - 1,8 \sigma_{0,2}^*$ - для сталі 20).

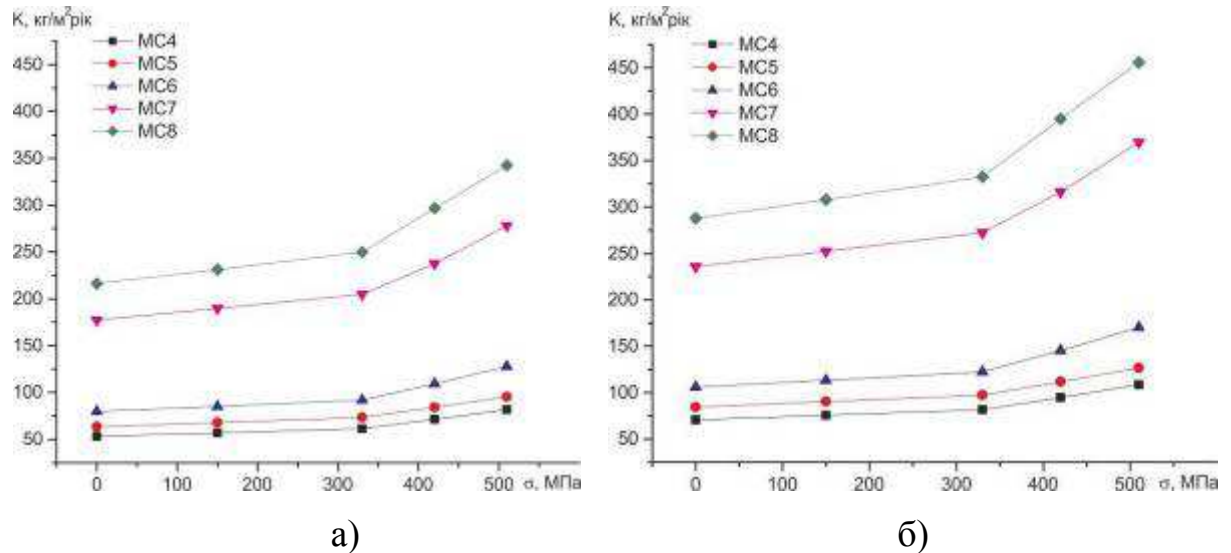


Рисунок 4.8 – Залежність швидкості локальної корозії у хлоридних електролітах (внутрішньотрубна корозія): контрольний зразок (а) та зразок витриманий у газовому гідраті (б) для сталі 17ГС

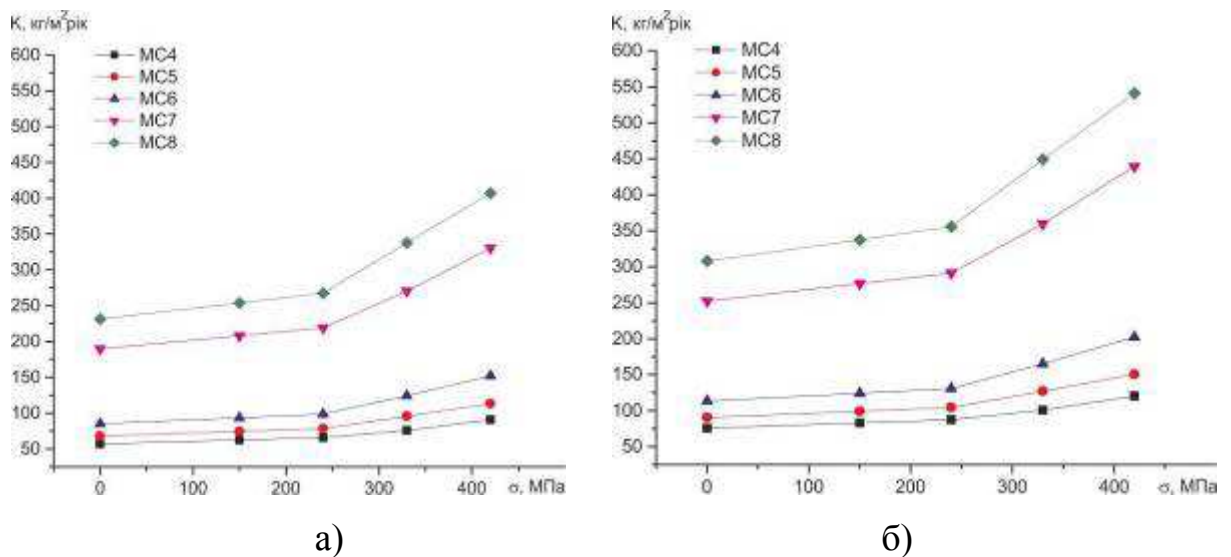


Рисунок 4.9 – Залежність швидкості локальної корозії у хлоридних електролітах (внутрішньотрубна корозія): контрольний зразок (а) та зразок витриманий у газовому гідраті (б) для сталі 20

Зафіксоване активне зростання швидкостей загальної та локальної корозії (рис. 4.4 – 4.9), хоча у випадку MC1 зростання швидкості локальної корозії незначне, що пов'язано із відносно невеликою локалізацією корозійних процесів.

Особливе занепокоєння викликають показники швидкості локальної

корозії у змодельованих пластових водах (рис. 4.5,4.6 та рис 4.8,4.9). Як і для випадку рівномірної корозії, фіксуємо інтенсивнішу дію механічного чинника при переході від пружної до 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. Внаслідок дії цього ефекту спостерігаємо значне збільшення швидкості як локальної так і рівномірної корозії при переході від МС6 до МС7 та МС8 (рис 4.5, 4.6, 4.8, 4.9).

Для коректної оцінки експлуатаційних ризиків, ресурсу та залишкового ресурсу безпечної експлуатації надзвичайно важливо знати швидкість утонення стінки трубопроводу в процесі експлуатації для вчасного попередження можливих позаштатних ситуацій (рис. 4.10 – рис. 4.15). Спостерігаємо подібні до відповідних залежностей у масових втратах закономірності.

Можемо відзначити, що для випадку ґрунтової корозії (МС1-МС3) за умови пошкодження ізоляції та відсутності чи неналежної якості активного протикорозійного захисту річний показник утонення в області експлуатаційних навантажень може сягати 0,45 – 0,55 мм (рис 4.10), а з урахуванням локалізації процесу у випадку МС3 перевищувати 6 мм/рік (рис 4.13), що свідчить про значну небезпеку розгерметизації трубопроводів, особливо тих, які експлуатуються понад 15...25 років із застарілим та недовговічним бітумним протикорозійним покриттям.

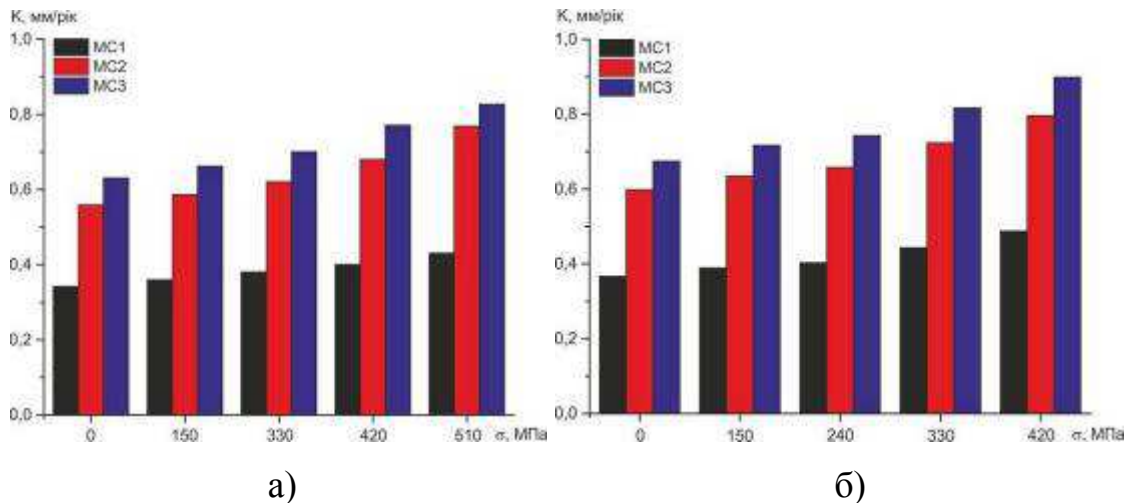


Рисунок 4.10 – Залежність утонення стінки труби при рівномірній корозії у хлоридних електролітах корозії (грунтова корозія): 17ГС (а) та Ст20(б)

Особливо важливо провести аналіз ґрунтових вод вздовж трас прокладання трубопроводів з метою своєчасної оцінки ризиків корозійної деградації сталі трубопроводу, попередження та недопущення розгерметизації чи більш важких відмов та аварійних ситуацій [125].

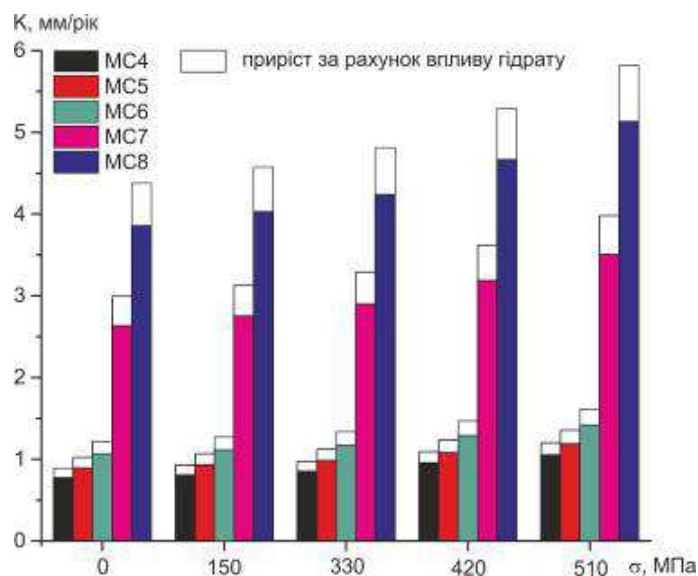


Рисунок 4.11 – Вплив газових гідратів на швидкість утонення стінки трубопроводу для сталі 17ГС

Підвищені ризики позаштатних ситуацій, викликаних корозійно-механічними процесами, будуть насамперед для викидних ліній та інших промислових трубопроводів, які експлуатуються без активного протикорозійного захисту.

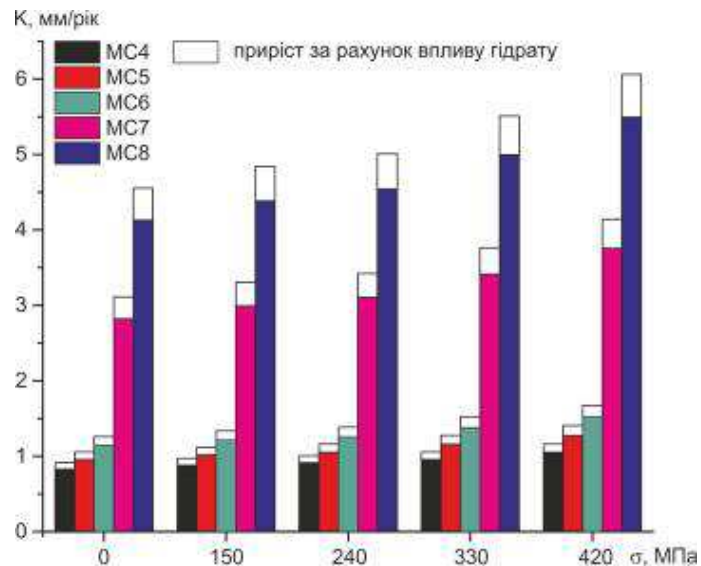


Рисунок 4.12 – Вплив газових гідратів на швидкість утонення стінки трубопроводу для сталі 20

Залежно від рівня напружень та для відповідного модельного середовища приріст загальної швидкості корозії внаслідок дії газового гідрату для сталі 17ГС складає від 0,1 до 0,67 мм/рік, для Ст20 від 0,11 до 0,72 мм/рік (рис 4.11, рис 4.12).

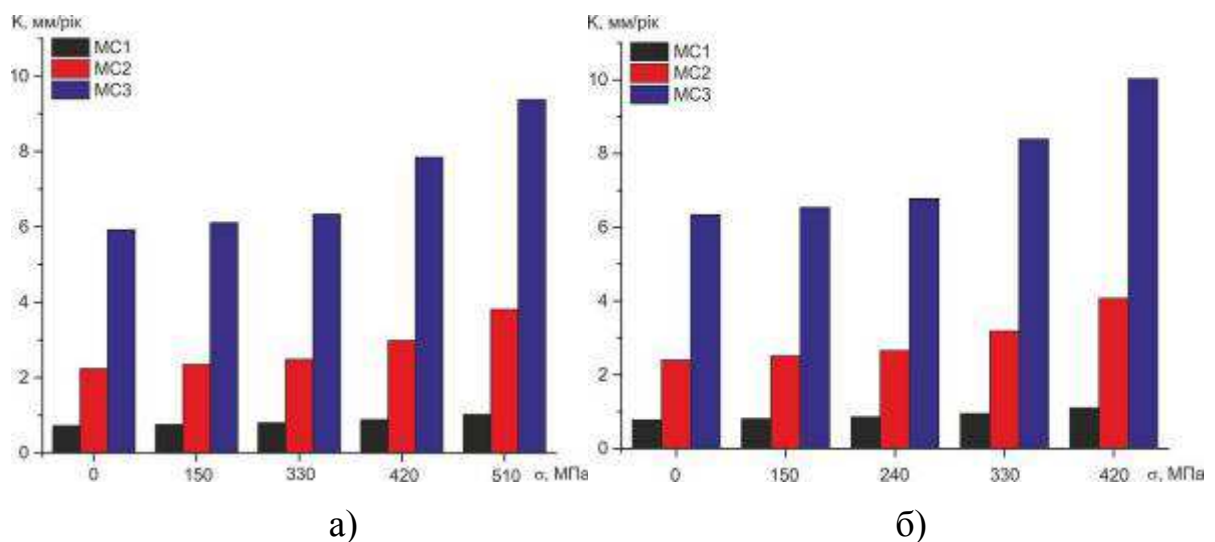


Рисунок 4.13 – Залежність утонення стінки труби з урахуванням локалізації у хлоридних електролітах (грунтова корозія): 17ГС (а) та Ст20(б)

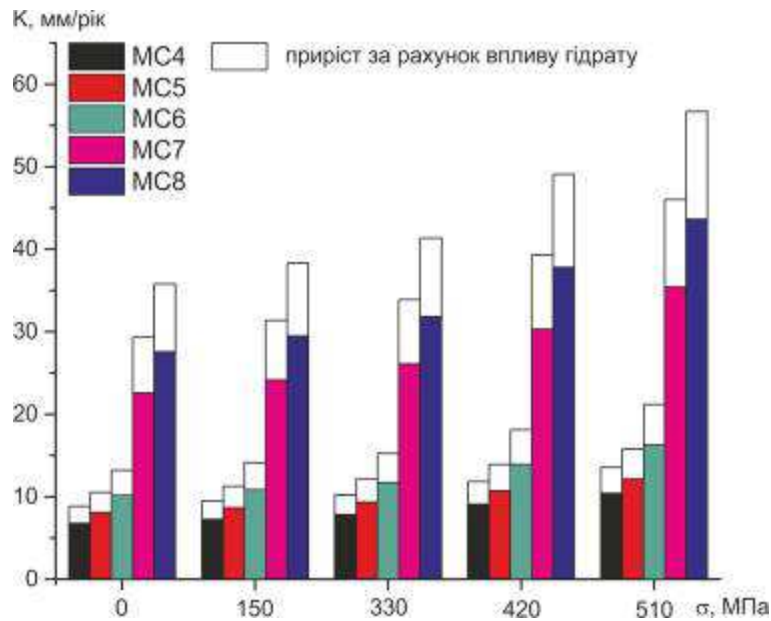


Рисунок 4.14 – Вплив газових гідратів на швидкість утонення стінки трубопроводу з урахуванням локалізації для сталі 17ГС

Для випадку корозії у пластових водах ще більш наглядним є стрибок швидкостей корозії при переході від MC6 до MC7 та MC8. Така різка зміна показників наводить на думку про зміну закономірностей розвитку корозійних процесів.

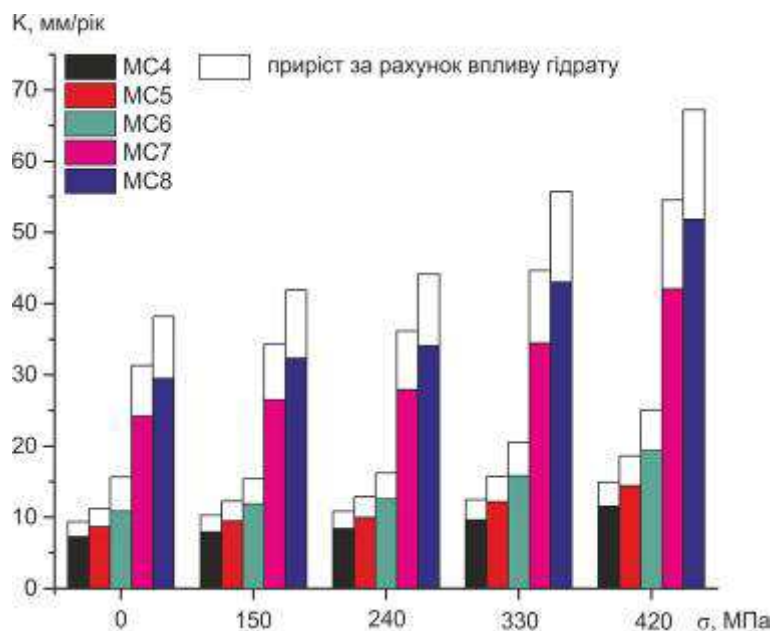


Рисунок 4.15 – Вплив газових гідратів на швидкість утонення стінки трубопроводу з урахуванням локалізації для сталі 20

Для корозії з урахуванням локалізації залежно від рівня напружень та

для відповідного модельного середовища приріст внаслідок дії газового гідрату для сталі 17ГС складає від 6,8 до 14,4 мм/рік, для Ст20 від 7,3 до 17,1 мм/рік (рис 4.14, рис 4.15).

З метою перевірки цієї гіпотези побудовано залежність швидкості корозії (без урахування локалізації) від концентрації хлоридів у робочому середовищі. Для різних марок сталі, зокрема для низьколегованої сталі 17ГС та вуглецевої сталі СТ20 прослідковується однотипний характер зміни величини швидкості втрати маси контрольних зразків (рис. 4.16).

Аналіз залежності швидкості корозії від концентрації хлорид-іонів (рис. 4.16) дає змогу виділити два інтервали концентрацій. На першому спочатку відбувається інтенсивне зростання швидкості з подальшим замиканням, на другому корозійні процеси інтенсифікуються і швидкість зростає практично лінійно. Така поведінка сталі трубопроводу підтверджує висунуту гіпотезу про зміну механізму перебігу корозійних процесів [126].

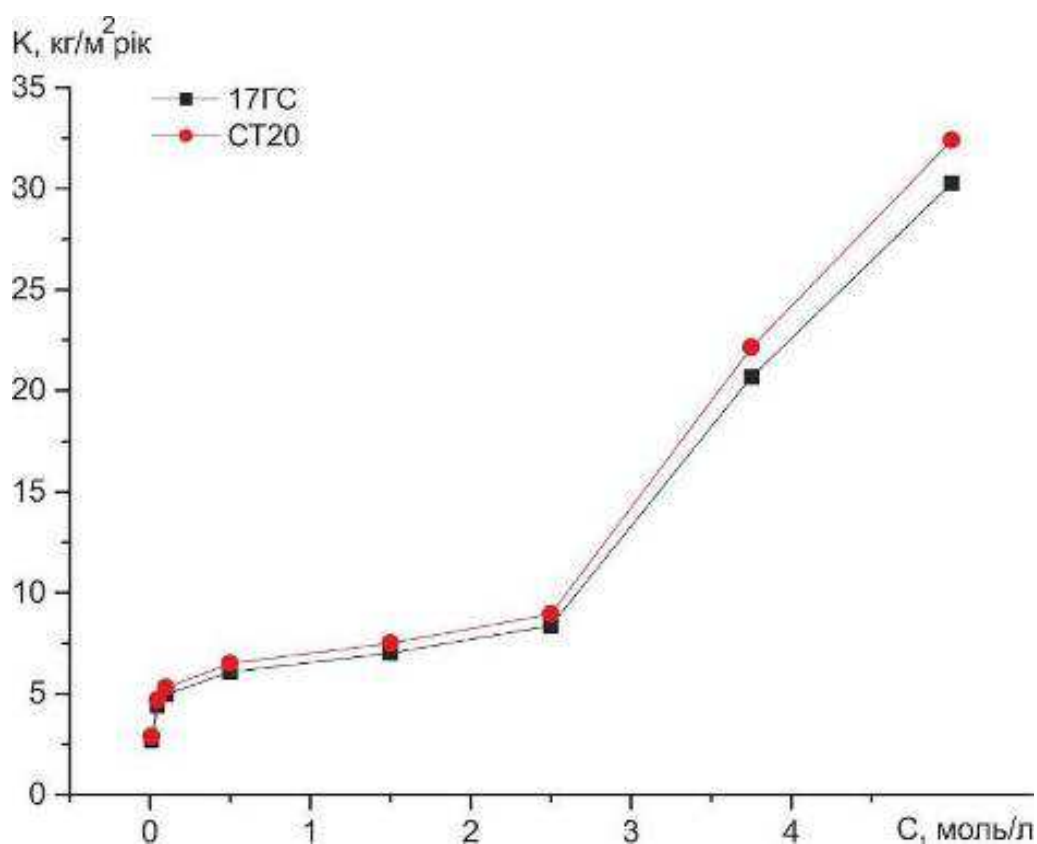


Рисунок 4.16 –Залежність швидкості загальної корозії у хлоридних електролітах від концентрації NaCl

Проведено математичний опис результатів експерименту та отримано відповідні залежності для першої та другої ділянок кривої швидкості корозії (рис. 4.17).

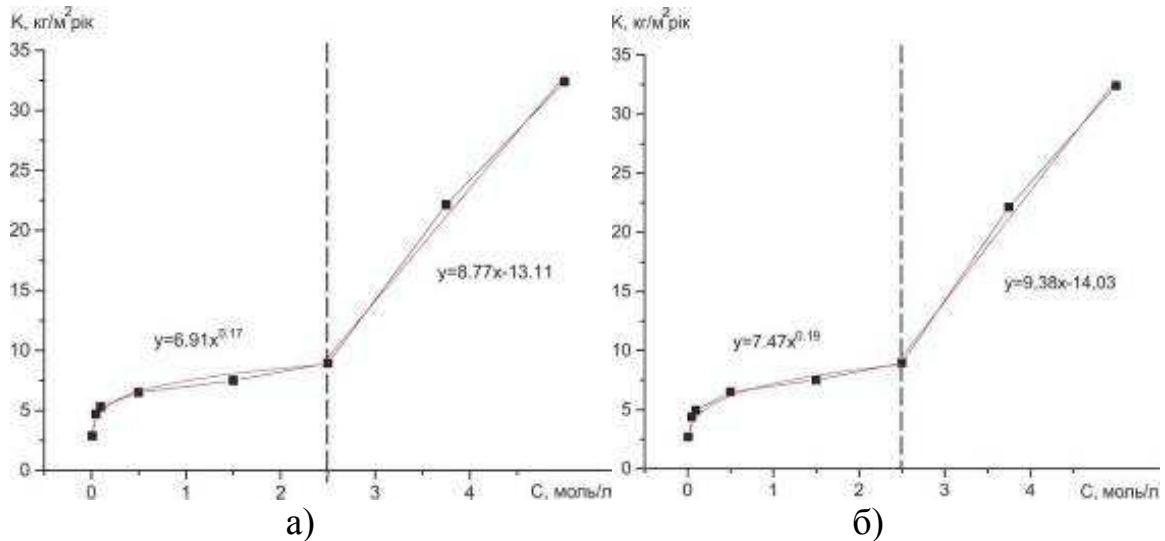


Рисунок 4.17 – Математичний опис результатів корозійних випробувань для марки сталі 17ГС (а) та Ст20 (б)

Для математичного опису першої ділянки кривої запропоновано використовувати степеневу залежність типу $y = a \cdot x^b$, для другої ділянки лінійної $y = k \cdot x + b$. Математична обробка даних проводилася в програмному пакеті ORIGIN 2016. Для випадку контрольного ненавантаженого зразка отримаємо рівняння: для марки сталі 17ГС – перша ділянка $y = 6.91 \cdot x^{0.17}$, друга ділянка $y = 8,77 \cdot x - 13,11$; для марки сталі Ст20 – I – $y = 7.47 \cdot x^{0.19}$, II – $y = 9.38 \cdot x - 14.03$.

Завершальним етапом дослідження була математична інтерпретація отриманих експериментальних даних з метою прогнозування швидкості корозії з урахуванням концентрації корозійних компонентів та рівня механічних напружень (рис. 4.18 - 4.20).

Такі залежності дадуть змогу прогнозувати швидкість корозії трубопроводів з урахуванням режиму експлуатації.

Для математичного опису вибрано залежність виду $y=A1 \cdot e^{(-x/t1)} + y_0$, оскільки вона дає найменшу помилку при обробці даних. Параметри рівняння для досліджуваних середовищ зведено у таблицю (Додаток Б).

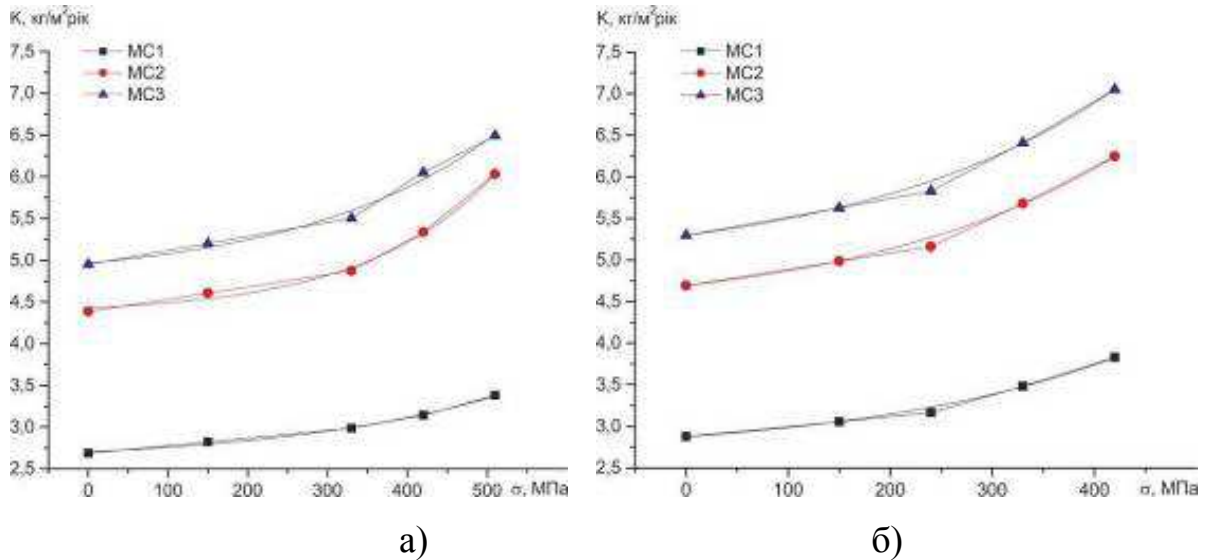


Рисунок 4.18 – Математичний опис впливу механічних напружень на швидкість корозії у хлоридних електролітах 17ГС (а) та Ст20 (б) (грунтова корозія)

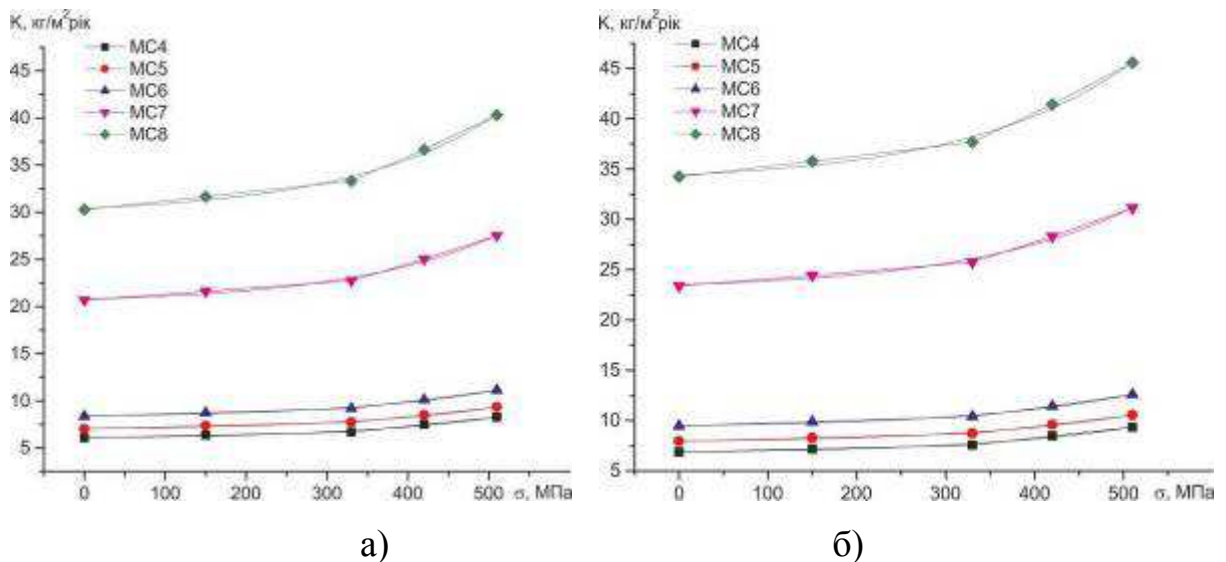


Рисунок 4.19 – Математичний опис впливу механічних напружень на швидкість корозії у хлоридних електролітах: контрольний зразок (а) та зразок витриманий у газогідраті (б) (внутрішньотрубна корозія) для сталі 17ГС

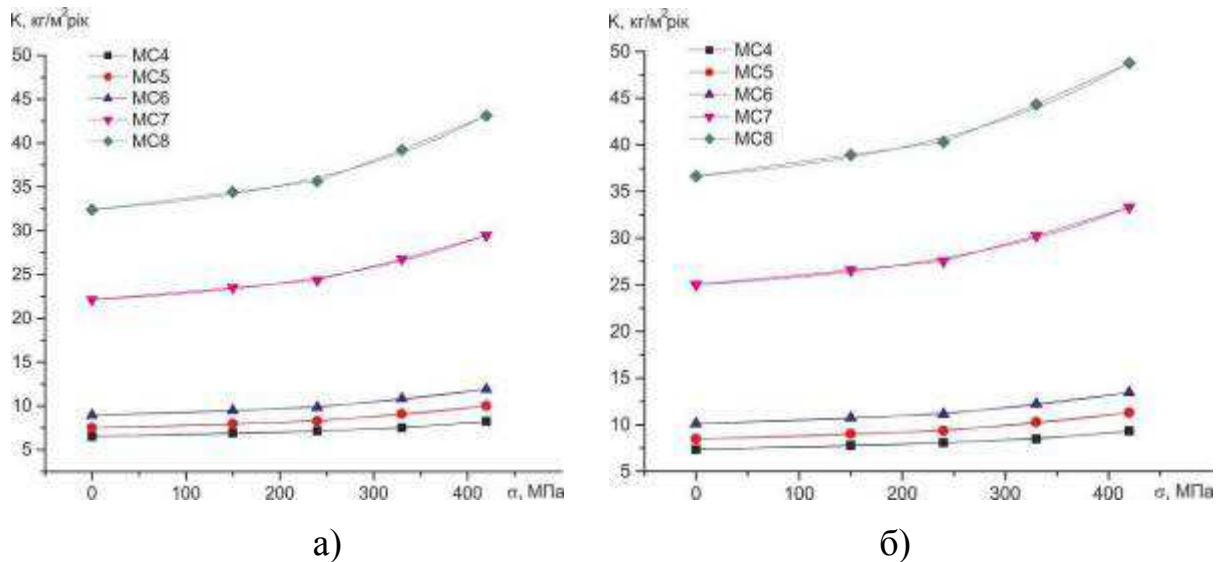


Рисунок 4.20 – Математичний опис впливу механічних напружень на швидкість корозії у хлоридних електролітах: контрольний зразок (а) та зразок витриманий у газогідраті (б) (внутрішньотрубна корозія) сталі 20

Таким чином, на даному етапі досліджень 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.

Вперше отримано математичні залежності для прогнозування швидкості масової втрати та утонення стінки труби з урахуванням концентрації корозивного компонента (хлорид-іонів) та рівня механічних напружень.

4.3 Вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу

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.

Проведено дослідження впливу газогідратів на матеріал трубопроводу за двома схемами витримки [1-5]. Показано, що при витримці за схемою 2 корозія зразка носить рівномірний характер, в той час, як при схемі 1 чітко видно локалізацію корозійних уражень в точках кристалізації і дисоціації гідрату (рис. 4.21). Корозійні ураження в цьому випадку набагато слабші, однак наявність значної локалізації свідчить, що такий вид газогідратної корозії є значно небезпечніший.

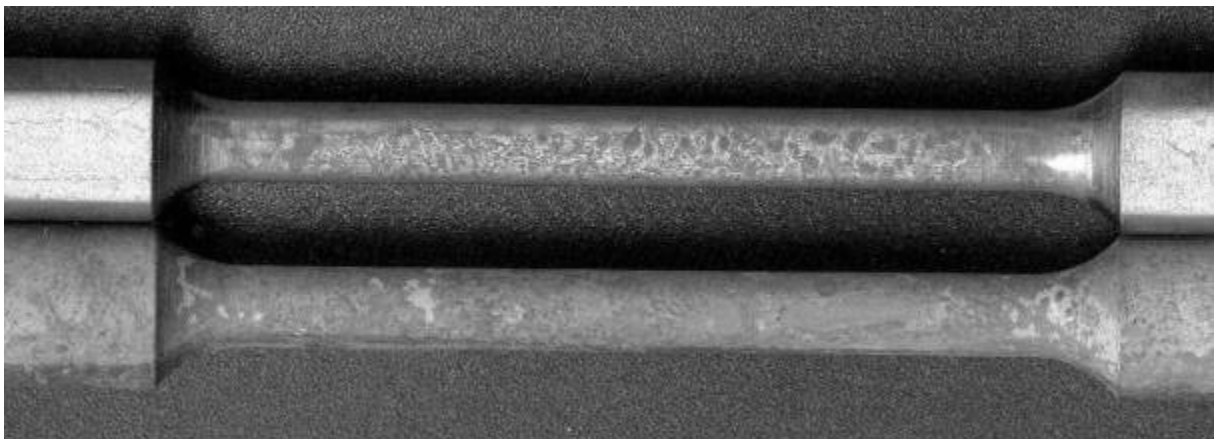


Рисунок 4.21 – Характер корозійних уражень після витримки в гідраті протягом 7 діб за схемою 1 – верхній зразок, за схемою 2 – нижній зразок.

Для вивчення впливу газогідратів на довговічність матеріалу трубопроводу проведено втомні випробовування за чистим згином на

повітрі. Почергово випробовувалися зразки контрольної групи та після витримки в газогідраті [12-15, 17].

Випробовування проводили за схемою навантаження чистим згином. Частота навантаження складала 0,8 Гц. Дослідження проводили у три етапи: на першому витримували зразки у середовищі газогідрату у сконструйованому реакторі за температури $+2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску 45 атм. протягом 170 годин [127].

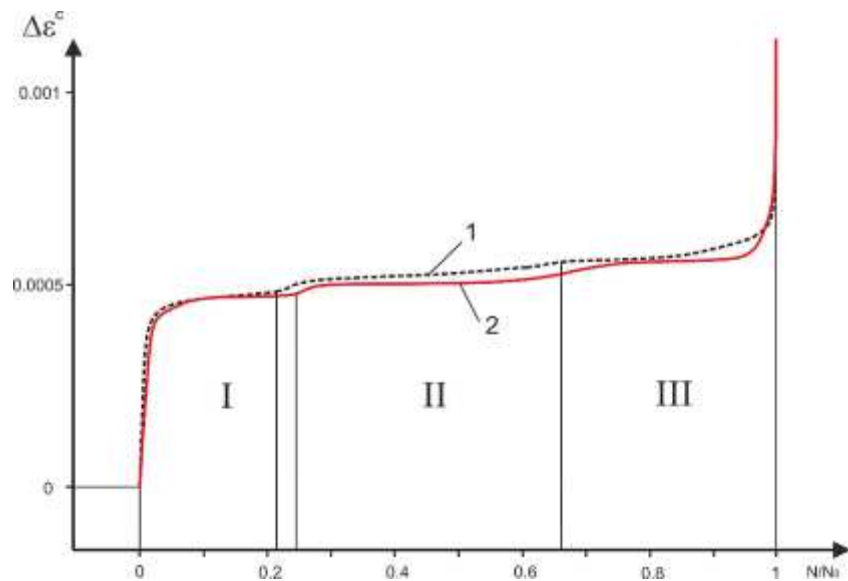
Втомні випробовування на повітрі, як для сталі марки 17ГС так і для Ст20 (рис. 4.22) показали тристадійну кінетику деформації сталі трубопроводу, однак на кінетичній кривій зразка після витримки в газогідраті фіксуємо дещо вищий рівень циклічної деформації, який може бути зумовлений корозійним пошкодженням поверхні.

Дослідження показали що як на повітрі так і у корозивному середовищі спостерігаємо тристадійну кінетику процесу деформації та руйнування. Для зразків, витриманих у газогідраті показники приросту циклічної деформації вищі на 5-7%. Така деформаційна поведінка може бути пов'язана із підвищенням пошкодженості поверхні внаслідок дії газогідрату. На користь такої гіпотези свідчить збільшення тривалості третьої стадії втоми на повітрі. Корозійні дефекти виступають в якості концентраторів напружень і, як наслідок, точками зародження мікротріщин. Даний висновок підтверджується виглядом поверхонь руйнування (рис. 4.23).

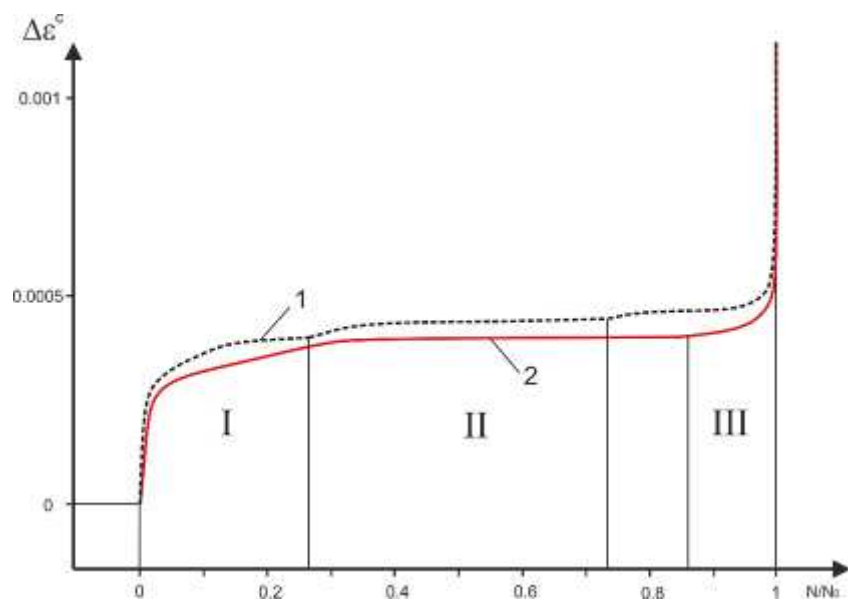
Злам витриманого у гідраті зразка свідчить про паралельний ріст двох тріщин. На втомних зламах у корозивному середовищі фіксуємо гладший рельєф для витриманого у гідраті зразка, що дає змогу говорити про вищу швидкість поширення втомної тріщини. Однак на відміну від зламів на повітрі, тут не фіксуємо значних відмінностей будови, що може бути пов'язано із недостатнім часом дії корозивного середовища.

Загальний вигляд зламів вказує на окрихчення поверхневого шару, про

яке свідчить згладжування рельєфу поверхні руйнування у зразків, витриманих у гідраті, порівняно із контрольними. Особливо помітною є ця зміна характеру руйнування у корозивному середовищі.



а)

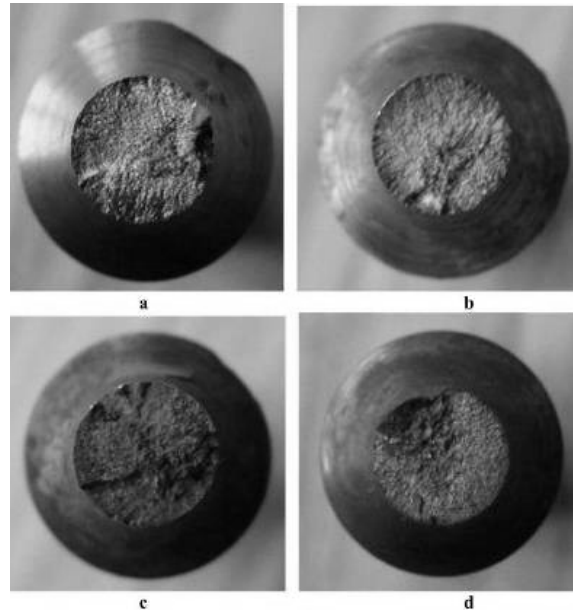


б)

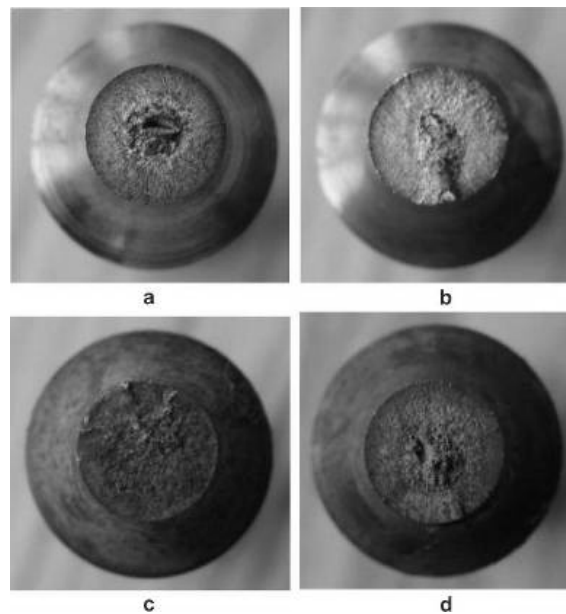
Рисунок 4.22 – Кінетика деформації зразка Ст20 (а) – 240 МПа та 17ГС (б) – 340 МПа після витримки в гідраті (1) та контрольного (2)

Якщо на зламі контрольного зразка фіксуємо досить високі уступи, то поверхня зламу зразка після експозиції у газогідраті практично рівна, що вказує на швидкий перехід до розвитку магістральної тріщини.

Втомні випробовування у корозивних середовищах показали збільшення деформаційних стрибків для зразка, витриманого у газогідраті, які, швидше за все, відповідають підростанню втомної тріщини.



Ст20 (240 МПа)

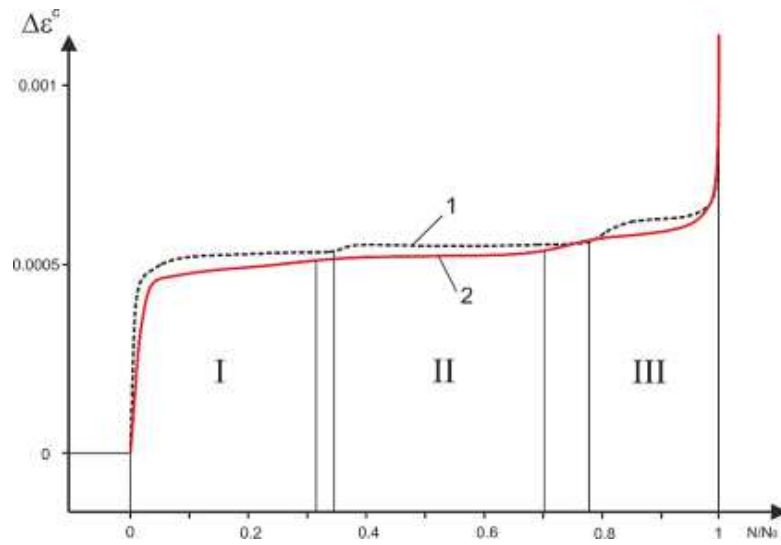


17ГС (340МПа)

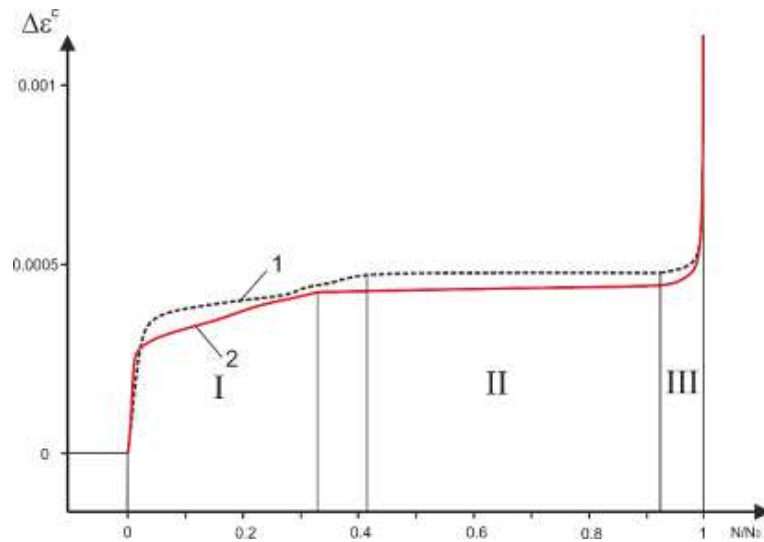
Рисунок 4.23 –Втомні злами зразків на повітрі та в корозивному середовищі:
контрольний (а, с), витриманий у гідраті (b, d)

Вплив газогідрату на відносну тривалість стадій низькочастотної втоми виявляється у зменшенні III-ї стадії (рис. 4.24), яка відповідає

живучості трубопроводу (роботі у режимі обмеженої функціональності).



а)

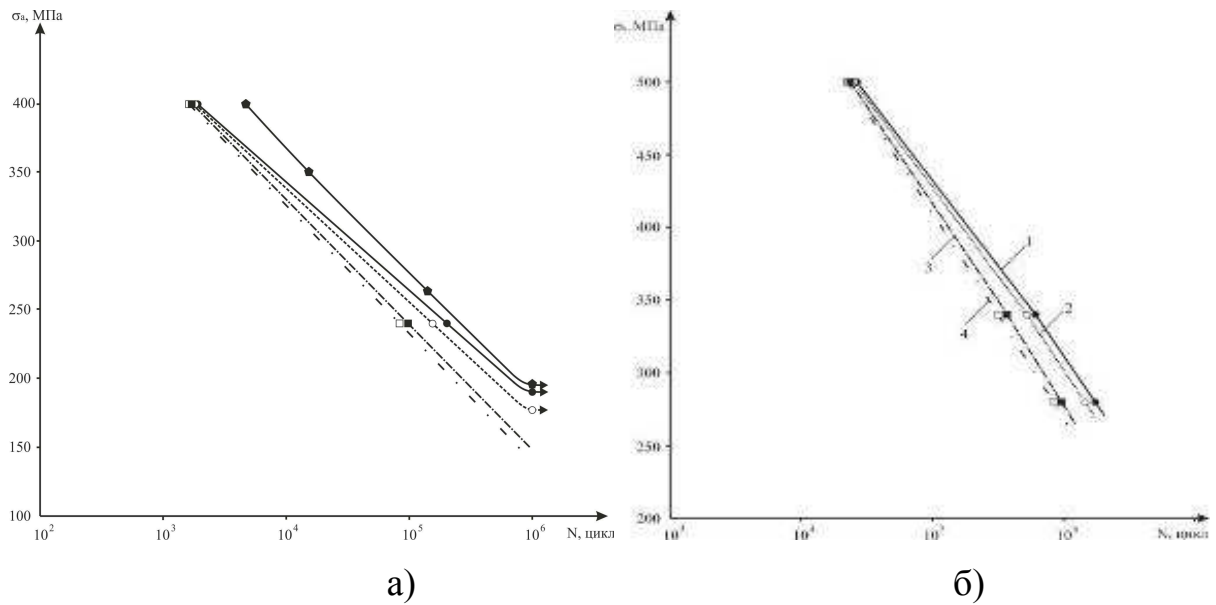


б)

Рисунок 4.24 – Кінетика деформації зразків у корозивному середовищі Ст20 (а) – 240 МПа та 17ГС (б): після витримки в гідраті (1) та контрольного зразка (2)

Подібні тенденції було відзначено раніше для матеріалу морських трубопроводів [128]. Вони є досить небезпечними, оскільки зменшується час на реалізацію ремонтних заходів.

За результатами досліджень побудовано криві втоми та ділянки кривих корозійної втоми досліджуваних зразків (рис. 4.25).



1 – контрольний зразок (дослідження на повітрі), 2 – зразок після витримування в газовому гідраті (дослідження на повітрі), 3 – контрольний зразок (дослідження в корозивному середовищі), 4 – зразок після витримування в газовому гідраті (дослідження в корозивному середовищі), 5 – контрольний зразок в стані поставки (дослідження на повітрі)

Рисунок 4.25 – Ділянки кривих втоми та корозійної втоми трубопровідної Ст20 (а), 17ГС (б)

Однозначно можемо стверджувати про негативну дію експозиції у газогідратному середовищі на довговічність сталі трубопроводу як на повітрі, так і в корозивному середовищі. Зменшення довговічності для випробовувань на повітрі сягає 25%, у корозивному середовищі 15%. Такі результати свідчать про істотний вплив газогідратних утворень на втомні та корозійно-втомні характеристики матеріалу труб.

Втомні випробовування зразків після витримки в газогідраті показали відчутне зменшення довговічності (на 15-25%), причиною якого, на нашу думку є збільшення дефектності поверхні зразків в результаті агресивної дії газогідратів, яка призводить до утворення локалізованих корозійних уражень, що слугують концентраторами напружень, полегшуючи ініціацію та розвиток тріщин у сталі трубопроводу, а з урахуванням деградації

матеріалу сягає до 1,7 разів [129], що свідчить про необхідність урахування гідратного чинника. Таке зменшення довговічності співмірне із впливом на метал 3% розчину NaCl, що підтверджує істотну агресивну дію газогідратів на матеріал труби. Не слід забувати також про зменшення його пластичності внаслідок експлуатаційної деградації, яка зумовлює зниження показників тріщиностійкості, супроводжується наводнюванням металу та нагромадженням розсіяного пошкодження у об'ємі [130].

4.4 Комплексний підхід до вибору альтернативних інгібіторів гідратоутворення

Уперше про газові гідрати, що ускладнюють експлуатацію газотранспортного і газопромислового обладнання, стало відомо 1934 р. із публікацій американського вченого І.Г. Гаммер-Шмідта, а згодом (1946 р.) І.Г. Стрижакова [131].

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 цією 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 [132–139], серед яких виділяють гліколі, 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) [140].

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» (ТУ У 24.1.-30084964-006:2005) [141].

Крім цього, інгібітор гідратуутворення "РЕНА-Кристал" є ефективним інгібітором корозії.

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;
- антикорозійний захист внутрішніх поверхонь газопроводі та обладнання.

Зменшити:

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

3. «РЕНА - КРИСТАЛ» (концентрат) (ТУ У 24.1.-30084964-006:2005) [142].

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.

4. Експериментальні інгібітори суміші Кінг 1–Кінг 12 [136]

Дослідженнями у лабораторних умовах встановлено, що за наявності деяких речовин при від'ємних температура спостерігається збільшення часу утворення кристалогідра

тів 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 викладених у дисертаційній роботі 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 (ТВ) Бензил етан гексадексил амонія хлорид (BDHC) [143].

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 до четвертого розділу:

1. За результатами візуального огляду внутрішньої поверхні фрагментів викидних ліній встановлено значну локалізацію корозійних процесів. Для вибору рівнів напружень корозійно-механічних випробовувань проаналізовано кількість та геометричні розміри глибоких дефектів та розраховано ефективні коефіцієнти концентрації напружень у стінці труби, з урахуванням яких діапазон становить 164-545 МПа. Для випробовувань вибрано напруження 240, 330, 420 та 510 МПа. За даними річних коливань температури повітря проведено математичне моделювання розподілу температури ґрунту по глибині для прогнозування промерзання ґрунту по регіонах.

2. Встановлено закономірності впливу концентрації хлоридів на швидкість корозії трубних сталей 17ГС та Ст 20 і вперше зафіксовано різке збільшення швидкості корозії при концентрації хлоридів 2,5 моль/л, що, на нашу думку, зумовлено зміною механізму корозії внаслідок прискореного руйнування пасивних плівок.

3. За результатами корозійно-механічних випробовувань вперше встановлено закономірності спільної дії механічних напружень, концентрації хлоридів та гідратуутворення на швидкість та локалізацію корозійних процесів. Розраховано коефіцієнти впливу гідратуутворення для загальної та локальної корозії, які становлять 1,13 та 1,32 відповідно, що підтверджує гіпотезу про інтенсифікацію локальної корозії внаслідок гідратуутворення.

4. Проведено втомні випробовування матеріалу трубопроводу після витримки у газогідраті за двома схемами та показано істотний вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу, зменшення довговічності сягає 1,15-1,25 разів.

ВИСНОВКИ

За результатами роботи вирішено важливу науково-прикладну задачу забезпечення працездатності промислових трубопроводів за спільної дії корозивного середовища (пластових вод) та газових гідратів.

1. Розроблено методику фізичного моделювання роботи трубопроводу в умовах спільної тривалої дії агресивних середовищ із імітацією різких ациклічних перевантажень, у якій вперше змодельовано гідратоутворення при експлуатаційних режимах роботи. Встановлено, що основним корозивним компонентом пластових вод досліджуваних родовищ є хлориди. Вибрано 8 модельних середовищ для проведення корозійних випробовувань матеріалу промислових трубопроводів.

2. Удосконалено математичну модель внутрішньотрубною корозії норвежського стандарту NORSOK шляхом введення коефіцієнта впливу гідратоутворення на швидкість корозії $K_{\text{гідр}}$. Запропонована модель дає змогу прогнозування корозійних процесів на газопроводах з урахуванням гідратоутворення. Проведено оцінку впливу тиску, температури на швидкість корозійних процесів і показано, що при найсприятливіших умовах швидкість корозії під дією газогідратів може досягати 1 мм/рік.

3. За експериментальними результатами встановлено закономірності впливу концентрації корозивних компонентів пластових вод на швидкість корозії трубних сталей 17ГС та Ст 20. Вперше встановлено, що при концентрації 2,5 моль/л характер залежності змінюється зі степеневого на лінійний. Проведено втомні та корозійно-втомні випробовування зразків трубних сталей 17ГС та Ст 20 після експозиції у газогідраті за двома схемами та показано істотний вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу. Встановлено, що зменшення довговічності становить від 15

до 25 %, а з урахуванням деградації матеріалу сягає до 1,7 разів, що свідчить про необхідність урахування гідратного чинника.

4. Вперше встановлено закономірності сумісного впливу механічних напружень, концентрації хлоридів та гідратоутворення на швидкість та локалізацію корозійних процесів. За результатами досліджень розраховано коефіцієнт впливу газогідратів $K_{гдр} = 1,13$ для рівномірної корозії та для локальної – 1,32.

5. Проаналізовано дані про склад газу, пластових вод та режими роботи понад 300 родовищ усіх нафтогазових регіонів України та визначено, що найбільший ризик виникнення аварійних ситуацій внаслідок корозійної дії пластових вод та гідратоутворення є для Машівсько-Шебелинського, Північного борту та Глинсько-Солохівського районів Східного нафтогазового регіону та Більче-Волицького району Західного нафтогазового регіону. Розроблено та впроваджено на Пасічнянському газопромислі ГПУ «Львівгазвидобування» ДК «Укргазвидобування», та у навчальний процес кафедри РЕНГР у курсовому проектуванні: «Методику визначення ділянок трубопроводів із підвищеним ризиком газогідратної корозії». Результати впроваджень кореспондують з розробленою методикою – в 4-х випадках з 6-и прослідковується регулярне утворення газових гідратів на досліджуваних ділянках.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Poberezhny L. Ya., Maruschak P.O., Poberezhna L. Ya., Prentkovskis O., Stanetsky A.I., Hrytsanchuk A.V. Impact of Gas Hydrates and Long-Term Operation on Fatigue Characteristics of Pipeline Steels. *Procedia Engineering*. 187. 2017. pp. 356 – 362.
2. Poberezhnyi L. Y., Marushchak P. O., Sorochak A. P., Draganovska D., Hrytsanchuk A. V., Mishchuk B. V. Corrosive and mechanical degradation of pipelines in acid soils. *Strength of Materials*. 2017. pp. 539-549.
3. Побережний Л. Я., Грицанчук А.В., Грицанчук В.В. Вплив газогідратів на довговічність сталі трубопроводу. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2015. № 25.8. С. 226-231.
4. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Вплив газових гідратів на довговічність промислових трубопроводів зі сталі 20. *Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів*. Спеціальний випуск № 11. 2016. С. 328-331.
5. Побережний Л. Я., Грицанчук А.В., Грицанчук В.В. Корозійно-механічне руйнування труб викидних ліній свердловин під дією газових гідратів. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2016. № 26.7. С. 267-272.
6. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Оцінка потенційних ризиків гідратоутворення на викидних лініях свердловин. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. № 27.1. С. 145–147.
7. Грицанчук А.В. Вплив газогідратів на роботоздатність викидних ліній свердловин. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. № 2 (63). 2017. С. 66 – 79.
8. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Виникнення позаштатних ситуацій у шлейфах газових свердловин внаслідок. *Науковий вісник НЛТУ*

України. 2017. № 27.4. С. 108–112.

9. Побережний Л.Я., Станецький А.І., Грицанчук А.В. Корозія тривалоексплуатованих трубних сталей у середовищах хлоридного типу. *Науковий вісник НЛТУ України. № 27.5. 2017. С. 114-118.*

10. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В., Петрушак С.М. Спрощена математична модель впливу газогідратів на внутрішньотрубну корозію. *Вісник НЛТУ України. 2017. № 27.6. С. 150–153.*

11. Побережний Л.Я., Грицанчук А.В. Вплив напружень тертя газорідинної суміші та гідратоутворення на швидкість. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2017. № 3 (64). С. 119-128.*

12. Побережний Л.Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Внутрішньотрубна корозія промислових трубопроводів. Матеріали 4-ої міжнародної науково-технічної конференції 21-24.04.2015 р. *Нафтогазова енергетика 2015. С. 306-309.*

13. Побережний Л.Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Внутрішньотрубна корозія промислових газопроводів. Міжнародна науково-технічна конференція 21-24 вересня 2015 р. *Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування. С. 44-46.*

14. Побережний Л. Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Втомна та корозійно-втомна поведінка сталі трубопроводу після експозиції у газогідраті. Міжнародна науково-технічна конференція та виставка 16-20 травня 2016 р. *Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку та диверсифікації постачання нафти і газу. С. 242-246.*

15. Грицанчук А.В. Вплив гідратів на довговічність матеріалу промислових трубопроводів в робочих середовищах. 2-га міжнародна науково-технічна конференція 9 - 11 листопада 2016. Державний ВНЗ Національний гірничий університет. *Газогідратні технології у гірництві, нафтогазовій справі, геотехніці та енергетиці. С. 70-71.*

16. Грицанчук А.В. Аналіз небезпек утворення гідратних корків у викидних лініях свердловин. ЕКОГЕОФОРУМ-2017 22 – 25 березня 2017 р. *Актуальні проблеми та інновації до 50-річчя Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*. С. 179-181.

17. Побережний Л. Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Вплив тривалої експлуатації та гідратоутворення на довговічність матеріалу шлейфів. Міжнародна науково-технічна конференція 15-19 травня 2017 р. *Нафтогазова енергетика - 2017*. С. 59-61.

18. Побережний Л.Я., Мазур М.П., Побережна Л.Я., Грицанчук А.В. Комп'ютеризований випробувальний комплекс для моделювання поведінки матеріалу трубопроводів за тривалої дії експлуатаційних середовищ. III Всеукраїнської науково-технічної конференції 8-9 червня 2017. *Теоретичні та прикладні аспекти радіотехніки і приладобудування*. С. 181-183.

19. Побережний Л. Я., Мазур М.П., Грицанчук А.В. Модель внутрішньотрубною корозії трубопроводів під дією газогідратів. Міжнародна науково-технічна конференція 19-22 вересня 2017 р. *Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування*. С. 42-45.

20. Владимиров А.И., Кершенбаум В.Я. Промышленная безопасность и надежность магистральных трубопроводов. М. *Национальный институт нефти и газа*. 2009. 696 с.

21. Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Аварийные выбросы природного газа: проблемы и пути их решения. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 8. С. 4-11.

22. Большаков А.М., Голиков Н.И., Сыромятникова А.С. и др. Разрушение и повреждения при длительной эксплуатации объектов нефтяной и газовой промышленности. *Газовая промышленность*. 2007. №7. С. 89-91.

23. Лисанов М.В., Савина А.В., Дегтярев Д.В. и др. Анализ Российских и зарубежных данных по аварийности на объектах трубопроводного транспорта. *Безопасность труда в промышленности*. 2010. № 7. С. 16-22.
24. Ревазов А.М. Анализ чрезвычайных и аварийных ситуаций на объектах магистрального газопроводного транспорта и меры по предупреждению их возникновения и снижению последствий. *Управление качеством в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 1. С. 68-70.
25. PHMSA. Remembering bellingham: pipeline accident plays huge role in restructuring DOT's pipeline safety program. pipeline and hazardous materials safety administration. *U.S. Department of Transportation*. 2009. Vol. 3 (3). pp. 1-15.
26. INCIDENTS. EGIG GAS PIPELINE. 9th Report of the european gas pipeline incident data group. 1970-2013. February 2015. pp. 1 – 61.
27. HGMCE. Glossary of corrosion related terms. the hendrix group. material and corrosion engineers. <http://www.hghouston.com>.
28. Soares G. C., Garbatov Y., Zayed A., Wang G. Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere. *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. pp. 2014-2026.
29. Picioareanu C., Loosdrecht M.C.M. A mathematical model for initiation of microbiologically influenced corrosion by differential aeration. *Journal of Electrochemical Society*. 2002. Vol. 149. Iss. 6. pp. B211-B223.
30. Reyes A., Letelier M.V., De la Iglesia R., González B., Lagos G. Microbiologically induced corrosion of copper pipes in low-ph water. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2008. Vol. 61. Iss. 2. pp. 135-141.
31. Stress. Pipeline Corrosion. *Stress Engineering Services Inc*. 2003. USA.
32. Nakajima A., Doi Y., Fuchigami T., Tajima T. Indirect anodic

oxidation based on the cation exchange reaction between (Earth) metal halides and solidsupported acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. Vol. 623. Iss. 2. pp. 177- 180.

33. Nakajima A., Tajima T. Anodic oxidation of organic compounds based on the cation exchange reaction between KBF₄ and solid-supported acids. *Electrochemistry Communications*. 2009. Vol. 11. Iss. 2. pp. 305-308.

34. Miah R., Ohsaka T., Kinetics of oxygen reduction reaction at tin adatom-modified gold electrodes in acidic media. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Iss. 24. pp. 5871-5876.

35. Xu W., Daub K., Zhang X., Noel J.J., Shoesmith D.W., Wren, J.C. Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Iss. 24. pp. 5727-5738.

36. Heppner K.L., Evitts R.W. Modelling of the effect of hydrogen ion on the crevice corrosion of titanium. *Environment-Induced Cracking of Materials*. 2008. pp. 95-104.

37. Pardo A., Merino M.C., Coy A.E., Viejo F., Arrabal R., Matykina E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of mn and mo additions. *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. Iss. 6. pp. 1796-1806.

38. Obanijesu E.O., Pareek V., Gubner R., Tade M.O. Corrosion education as a tool for the survival of natural gas industry. *Nafta*. 2010. Vol. 61. Iss. 12. pp. 541-554.

39. Kennell G.F., Evitts R.W. Crevice corrosion cathodic reactions and crevice scaling laws. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Iss. 20. pp. 4696-4703.

40. Itakura M., Kaburaki H., Arakawa C. Branching mechanism of intergranular crack propagation in three dimensions. *Phys. Rev*. 2005. Vol. 71. Iss. 5. pp. 5102 -5105.

41. Roberge P.R. Corrosion engineering: principle and practise. 1st Ed. *The McGraw-Hill Companies Inc*. 2008. pp. 1 – 754.

42. CHCMT. Erosion and cavitation corrossions. *Cli Houston Corrosion*

Material Technology. 2009. Texas. USA.

43. Obanijesu E.O., Pareek V., Tade M.O. Hydrate formation and its influence on natural gas pipeline internal corrosion rate. *SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. Mumbai. India. January 20-22.

44. Obanijesu E.O., Tade M.O., Pareek V., Gubner R., Barifcani, A. Pipeline engineering in oil and gas industry: Importance and problems. *Presented during Research & Development Seminar*. 2011. Curtin University. Miri Campus. Malaysia. April 28.

45. Rajahram S.S., Harvey T.J., Wood R.J.K. Erosion-corrosion resistance of engineering materials in various test conditions. *Wear*. 2008. Vol. 267. Iss. 1-4. pp. 244-254.

46. Meng H., Hu X., Neville A. A systematic erosion-corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design. *Wear*. 2007. Vol. 263. Iss. 1-6. pp. 355-362.

47. KSC. Uniform corrosion. *Corrosion Technology Laboratory, Kennedy Space Centre*. 2009.

48. Makogon Y.F. Hydrates of hydrocarbons. Tulsa. Oklahoma. *Pennwellpublishing company*. 1997. pp 1 – 477.

49. Царев В.П. Газовые гидраты и тайна Бермудского треугольника. *Газовая промышленность*. 1989. No 8. С. 46–49.

50. Du Q., Chen Y., Li S., Jiang L. Q. Mathematical model for natural gas hydrate production by heat injection. *Petroleum Exploration and Development*. 2007. Vol. 34. Iss. 4. pp. 470–473.

51. Liu Y., Liu X., Liu D., Zhao Y. X. Applications of geophysical techniques to gas hydrate prediction. *Petroleum Exploration and Development*. 2007. Vol. 34. Iss. 5. pp. 566– 573.

52. Sloan E. D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd Edition. *CRC Press*. 2007. USA.

53. Требин Ф. А., Макогон Ю. Ф., Басниев К. С. Добыча природного газа : учебное пособие для вузов. Москва. *Недра*. 1976. 368 с.
54. Abdel-Aal H.K., Aggour M., Fahim M.A. Petroleum and gas field processing. *Marcel Dekker Inc*. 2003. New York. USA.
55. Talaghat M.R., Esmaeilzadeh F., Fathikaljahi J. Experimental and theoretical investigation of simple gas hydrate formation with or without presence of kinetic inhibitors in a flow mini-loop apparatus. *Fluid Phase Equilibria*. 2003. Vol. 279. Iss. 1. pp 28-40.
56. Sloan E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*. 2003. Vol. 426. Iss. 6964. pp. 353-363.
57. Hashimoto S., Murayama S., Sugahara T., Sato H., Kazunari Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H₂+tetrahydrofuran+water and H₂+ tetra-n-butyl ammonium bromide+ water mixtures containing gas hydrates. *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61. Iss. 24. pp. 7884-7888.
58. Takeya S., Hori A., Uchida T., Ohmura R. Crystal lattice size and stability of type H clathrate hydrates with various large-molecule guest substances. *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. pp. 12943-12947.
59. Makino T., Yamamoto T., Nagata K., Sakamoto H., Hashimoto S., Sugahara T., Ohgaki K. Thermodynamic stabilities of Tetra-n-butyl ammonium chloride + H₂, N₂, CH₄, CO₂, or C₂H₆ semiclathrate hydrate systems. *J. of Chem.Eng. Data*. 2010. Vol. 55. Iss. 2. pp. 839–841.
60. Das M.C., Ghosh S.K., Sanudo E.C., Bharadwaj P.K. Coordination polymers with pyridine - 2, 4, 6 - tricarboxylic acid and alkalineearth / lanthanide / transition metals: synthesis and X-ray structures. *Dalton Trans*. 2009. pp. 1644–1658.
61. Liang S., Kusalik P.G. Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations. *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 494. Iss. 4-6. pp. 123-133.

62. Uno B., Okumura N., Goto M., Kano K. n- σ Charge-transfer interaction and molecular and electronic structural properties in the hydrogenbonding systems consisting of p-quinone dianions and methyl alcohol. *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 65. pp. 1448-1455.
63. Sovago M., Campen R.K., Wurpel G.W.H, Muller M., Bakker H.J., Bonn M. Vibrational response of hydrogen-bonded interface water is dominated by intramolecular coupling. *Phys Rev Lett.* 2008. Vol. 100. Iss. 17. pp. 173901 – 173901.
64. Cwiklik L., Devlin J.P. Hindering of rotational motion of guest molecules in the type I clathrate hydrate. *Chemical Physics Letters.* 2010. Vol. 494. Iss. 4-6. pp. 206-212.
65. Martin A., Peters C.J. Hydrogen storage in sh clathrate hydrates: thermodynamic model. *J. Phys. Chem B.* 2009. Vol. 133 Iss. 21. pp. 7558–7563.
66. Jacobson L.C., Molinero V., A methane-water model for coarse grained simulations of solutions and clathrate hydrates. *J. Phys. Chem B.* 2010. Vol. 114. Iss. 21. pp. 7302–7311.
67. Moon C., Taylor P.C., Rodger P.M. Molecular dynamics study of gas hydrate formation. *American Chemical Society.* 2003. Vol. 125. Iss. 16. pp. 4706-4707.
68. Anderson R., Chapoy A., Tohidi B. Phase relations and binary clathrate hydrate formation in the system H₂-THF-H₂O. *Langmuir.* 2007. Vol. 23. Iss. 6. pp. 3440-3444.
69. Wenji S., Rui X., Chong H., Shihui H., Kaijun D., Ziping F. Experimental investigation on TBAB clathrate hydrate slurry flows in a horizontal tube: forced convective heat transfer behaviors. *International Journal of Refrigeration.* 2009. Vol. 32. Iss. 7. pp. 1801-1807.
70. Harun A.F., Watt N. Bringing the 1st bp operated subsea to shore gas field into production: flow assurance lessons learned. *Asia Pacific Oil and Gas Conference & Exhibition.* 2009. Society of Petroleum Engineers. Jakarta.

Indonesia. 4-6 August.

71. Frostman L.M., Thieu V., Crosby D.L., Downs H.H. Low-dosage hydrate inhibitors (LDHIs): reducing costs in existing systems and designing for the future. *International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers*. 2003. Houston. Texas. 5-7 February.

72. Gao S. Hydrate risk management at high watercuts with anti-agglomerant hydrate inhibitors. *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. pp. 2118–2121.

73. Obanijesu E.O., Sonibare J.A. Natural gas flaring and environmental protection in Nigeria. *Nafta*. 2005. Vol. 56. Iss. 7. pp. 287-294.

74. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. М. *Газпром*. 1990. 214 с.

75. Иванцов О.М. Защита трубных сталей от почвенной коррозии. *Газовая промышленность*. 1993. № 4.

76. Петров Н. Л., Маршаков Л. И., Михайловский Ю. Н. Разработка методологии и создание приборной базы коррозионного мониторинга многониточных систем магистральных газопроводов. Современные проблемы трубопроводного транспорта газа. Сб. науч. тр. М. *РАО Газпром, ВНИИГАЗ*. 1998. 312 с.

77. Антонов В.П. К вопросу о нормативно-правовой документации и нормативной базе по охране окружающей среды. *Трубопроводный транспорт нефти*. 1995. № 6. 29 с.

78. Макаренко В.Д., Чернов В.Ю., Крижанівський Є.І., Прохоров М.М. Аналіз і оцінювання працездатності та тріщиностійкості зварних трубопроводів. *Нафтова і газова промисловість*. 2003. № 4. С. 47-50.

79. Банахевич Ю.В., Вільчанський В.В. Аналіз причин відмов і зупинок газопроводів в ГТС УМГ "Львівтрансгаз". У *Інформаційний огляд ДК "Укртрансгаз"*. 2007. № 5 (47). С. 7-9.

80. Крижанівський Є. І., Побережний Л. Я. Методологічні аспекти дослідження взаємозв'язку процесів деформації та руйнування трубопроводів. *Нафт. і газова пром-сть*. 2002. № 5. С. 33-38.

81. Карпаш О.М., Зінак Я.М. Технічна діагностика - складова частина забезпечення належного рівня безпеки та безаварійності у нафтогазовій промисловості. Матеріали 6-тої Національної науково-технічної конференції і виставки 9-12 червня 2009 р. *Неруйнівний контроль і технічна діагностика*. УТНКТД. 2009. С. 33-38.

82. Крижанівський Є. І., Побережний Л.Я. Методологія дослідження деформації та руйнування трубопровідних систем. Матеріали III міжнародної конференції. *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій*. Львів. 2004. С. 419-424.

83. Крижанівський Є. І., Побережний Л. Я. Перспективи використання автоматизованих випробувальних систем з ЕОМ для оцінки корозійно-механічних властивостей матеріалів морських трубопроводів. *Проблемы создания новых машин и технологий. Научные труды КГПУ*. 2001. № 1 (10).- С. 21-23.

84. Крижанівський Є. І., Побережний Л. Я., Ровінський В. А. Удосконалена автоматизована випробувальна система з ЕОМ для дослідження корозійно-механічного руйнування. *Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету: Наукові праці КДПУ*. 2002. № 1 (12). С. 292-294.

85. Карпаш О.М., Зінчак Я.М., Карпаш М.О. Технологія та засоби неруйнівного контролю і технічної діагностики нафтогазового обладнання промисловості. *Нафтова і газова промисловість*. 2007. № 6. С 8-11.

86. Методика оцінки технічного стану труб газопроводу з тривалим строком експлуатації та його залишкового ресурсу (друга редакція). *ДК "Укртрансгаз"*. - ДК "Укртрансгаз". Київ. 2002. 72 с.

87. Середницький Я. А., Банахевич Ю. В., Драгілев А. В. Сучасна

протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті. *Львів-Київ: ТзОВ "Сплайн"*. 2005. Ч. 3. 286 с.

88. Soares C.G., Garbatov Y. Reliability of maintained, corrosion protected plate subjected to non-linear corrosion and compressive loads. *Marine Structures*. 1999. Vol. 12. Iss. 6. pp. 425-445.

89. Qin S., Cui W. Effect of corrosion models on the time-dependent reliability of steel plated elements. *Marine Structures*. 2002. Vol. 16. Iss. 1. pp. 15-34.

90. Paik J., Lee J., Hwang J., Park Y. A time-dependent corrosion wastage model for the structures of single and double hull tankers and FSOs and FPSOs. *Marine Technology*. The Society of Naval Architects and Marine Engineers. 2003. Vol. 40. Iss. 3. pp. 201-217.

91. Ivanov L., Spencer J., Wang G. Probabilistic Evaluation of Hull Structure Renewals for Aging Ships. *Proceedings of the 8th International Marine Design Conference*. 2003. Athens. Greece. pp. 393-406.

92. Wang W., Free M.L. Prediction and measurement of mild steel corrosion inhibition by alkyl pyridinium chloride and alkyl trimethyl ammonium bromide surfactants in acidic chloride media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2003. Vol. 50. Iss. 3. pp. 186-192.

93. Garbatov Y, Soares C.G., Wang G. Non-linear time dependant corrosion wastage of deck plates of ballast and cargo tanks of tankers. *Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. 2007. Vol. 129. Iss. 1. pp. 48-55.

94. Шагапов В.Ш., Уразов Р.Р. Характеристики газопровода при наличии гидратоотложений. *Теплофизика высоких температур*. 2004. Т. 42. № 3. С. 461-468.

95. Уразов Р.Р. Динамика накопления газогидратных отложений в действующих газопроводах. Тезисы докладов. Научнопрактическая конференция 25 мая 2005 г. *Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа*. Уфа.

ТРАНСПЭКТ. 2005 С. 135-137.

96. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М. *Наука*. 1987. 464 с.

97. Шагапов В. Ш., Мусакаев Н. Г., Уразов Р. Р. Математическая модель течения природного газа в трубопроводах с учетом диссоциации газогидратов. *Инженерно-физический журнал*. 2008. Т. 81. №2. С. 271-279.

98. Мусакаев Н. Г., Уразов Р. Р., Шагапов В. Ш. Динамика образования гидратов при транспортировке природного газа. *Теплофизика и аэромеханика*. 2006. Т. 13. № 2. С. 295–302.

99. Бондарев Э.А., Габышева Л.Н., Каниболотский М.А. Моделирование образования гидратов при движении газа в трубах. *Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа*. 1982. № 5. С. 105–112.

100. Шагапов В. Ш., Уразов Р. Р., Мусакаев Н. Г. Математическое моделирование течения углеводородного газа в трубопроводе с учетом гидратообразования на внутренних стенках трубы. *Вестник УГАТУ*. Т. 15. № 4 (44). С. 164–168.

101. Гужов А.И., Титов В.Г., Медведев В.Ф., Васильев В.А. Сбор, транспорт и хранение природных углеводородных газов. М. *Недра*. 1978. 401 с.

102. Український гідрометеорологічний центр. *Електронний ресурс*. <http://meteo.gov.ua>.

103. Nofziger D.L. Soil Temperature Variations With Time and Depth *Електронний ресурс*. <http://soilphysics.okstate.edu/software/SoilTemperature/document.pdf>.

104. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М. *Гос. изд. физ.-мат. л-ры*. 1962. 456 с.

105. Мазур М.М., Побережний Л.Я., Побережна Л.Я. Математичне моделювання внутрішньогрубної корізиї трубопроводів під дією газогідратів *Вісник ТНТУ. Механіка та матеріалознавство*. 2014. Т. 76. № 4. С. 88-102.

106. Pickthall T., Rivera M., McConnell M., Vezis R. Corrosion monitoring equipment, A review of application and technique, *Corrosion 2011*. NACE International. Houston. Texas. pp. 1-16.

107. Xiao Y., Netic S. A stochastic prediction model of localized CO₂ corrosion. *Corrosion 2005*. NACE International. Houston. Texas. pp. 1–12.

108. Caley F., Velazquez J.C., Valor A., Hallen J.M., Markov chain modelling of pitting corrosion in underground pipelines. *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. Iss. 9. pp. 2197–2207.

109. Schmitt G., Bosch C., Mueller M., Siegmund G. A probabilistic model for flow induced localized corrosion. *Corrosion 2000*. NACE International. Orlando. Florida.

110. Norsok Standard. CO₂ Corrosion rate calculation model. *Norwegian Technological Standards Institute*, Oscarsgt. 20. Majorstural. Norway.

111. Mohyaldin M. E., Elkhatib N., Ismail M.C. Coupling norsok CO₂ corrosion prediction model with pipelines thermal / hydraulic models to simulate CO₂ corrosion along pipelines. *Journal of Engineering Science and Technology* Vol. 6 (6). 2011. Pp 709 – 719.

112. Nyborg R. CO₂ Corrosion Models for Oil and Gas Production Systems. *Corrosion 2010*. NACE International. San Antonio. TX. No. 10371. Pp.1–20.

113. Мамаев В.А., Одишария Г.Э., Клапчук О.В. и др. Движение газожидкостных смесей в трубах. Москва. *Недра*. 1978. 270 с.

114. Мамаев В.А., Одишария Г. Э., Семенов Н.И., Точигин А.А. Гидродинамика газожидкостных смесей в трубах. М. *Недра*. 1969. 208 с.

115. Ковалко М. П., Грудз В. Я., Михалків В. Б., Тимків Д. Ф., Шлапак Л. С., Ковалко О. М. Трубопровідний транспорт газу. К. *Арена*. 2002. 600 с.

116. Кондрат Р. М., Кондрат О. Р., Дремлюх Н. С. Розробка та експлуатація газових і газоконденсатних родовищ. Івано-Франківськ.

ІФНТУНГ. 2013. 282 с.

117. de Waard C., Lotz U., Williams D. E. 1991. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipeline. *Corrosion*. Vol. 1991. 47. Iss. 12. pp. 976-985.

118. Шукаєв С.М. Гладский М.М., Шубін С.М. Вплив концентрації напружень на втомну міцність сталі 20. *Вісник Національного технічного університету України. Київський політехнічний інститут*. 2012. С. 96-100.

119. Андрусак А. В. Методи визначення впливу пошкоджень на працездатність нафтопроводу. *Фізико-технічні проблеми транспорту та зберігання енергоносіїв*. 2008. С. 23-25.

120. Петерсон Р. Е. Концентрация напряжений. Москва. *Мир*. 1977. 302 с.

121. ГОСТ 25.504-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы расчета характеристик сопротивления усталости. Москва. *Государственный комитет СССР по стандартам*. 1982. 54 с.

122. Побережний Л.Я., Пиріг Т.Ю., Станецький А.І. Вплив йонної сили ґрунтового електроліту на швидкість корозії металу нафтогазопроводів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, спец. вип. 2010. № 8. Т. 2. С. 620-624.

123. Побережний Л. Я. Станецький А. І., Рудко В.В. Корозійний моніторинг транзитних газопроводів. *Вісник ТНТУ*. 2011. № 3. С. 20-26.

124. Побережний Л.Я., Станецький А.І. Ранжування ґрунтів за небезпекою втрати несної здатності трубопроводами на пізній стадії експлуатації. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2016. № 26.1. С. 280-286.

125. Писаренко Г.Г., Майло А.Н. Определение закономерностей повреждаемости стали х18н10т при циклических нагрузках г/с методом. *Вібрації в техніці та технологіях*. 2015. № 1. С. 28-33.

126. Ma, Fong-Yuan. Corrosive effects of chlorides on metals. Pitting Corrosion. Nasr Bensalah. *Intech open*. 2012.

127. Мазур М. П. Втома та корозійна втома матеріалу газопроводів з урахуванням гідратуутворення. *Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів*. Спеціальний випуск № 11. 2016. С. 338–340.

128. Maruschak, P., Poberezhny, L., Pyrig, T. Fatigue and brittle fracture of carbon steel of gas and oil pipelines. *Transport*. 2013. Vol. 28. Iss. 3. pp. 270-276.

129. Крижанівський Є. І., Побережний Л. Я. Низькочастотна корозійна втома сталі морських трубопроводів. Фіз. хім. механіка матеріалів. *Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів*. Спец. вип. № 3. 2002. Т. 2. С. 794-797.

130. Крижанівський Є., Никифорчин Г. Розсіяна пошкодженість і деградація властивостей сталей нафтових та газових трубопроводів. *Вісник ТНТУ*. 2011. Спецвипуск. Ч. 1. С. 30-36.

131. Царев В.П. Газовые гидраты и тайна Бермудского треугольника. *Газовая промышленность*. 1989. No 8. С. 46–49.

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

133. Дегтярев Б.В., Лутошкин Г.С., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера. М. *Недра*. 1969. – 29 с.

134. Макогон Ю.Ф., Лисичкин Г.В. К вопросу предупреждения образования гидратов газа растворами электролитов. М. *ВНИИЭгазпром*. 1972. No 2. С. 36.

135. Кларк Л., Андерсон Д., Фростман Л. Применение ингибиторов гидратообразования низкой дозировки на промысловых шельфах. *Нефтегазовая вертикаль*. 2009. No 3. С. 12.

136. Мельник А.П., Кривуля С.В., Крамарев С.О., Малік С.Г., Марценюк Т.І., Діхтенко К.М. Дослідження інгібіторів гідратуутворення для

заміни метанолу. *Нафтогазова галузь України*. 2014. No 5. С. 20-21.

137. Vu V.Q., Suchaux P.D., Fürst W. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts. *Fluid Phase Equilibria*. 2002. V. 194–197. pp. 361–370.

138. Masoudi R., Tohidi B. Estimating the hydrate stability zone in the presence of salts and/or organic inhibitors using water partial pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2005. V. 46. № 1–2. pp. 23–36.

139. Андрющенко Ф.К., Васильченко В.П., Шагайденко В.И. Растворы электролитов как антигидратные ингибиторы. Харьков. *Вища школа*. 1973. 38 с.

140. Розробка і сервіс бурових промивальних рідин. Геосинтез Інженірінг. *Електронний ресурс*. <http://gse.ua/produksiya/sistemi-promivalnikh-ridin/274-igk-ingibitor-gidratoutvorennya-kompleksnij.html>.

141. Науково-виробнича компанія Галичина. Розробка та виробництво високоефективних нафтохімічних продуктів. Рена. *Електронний ресурс*. <http://rena.ua/product/ingibitor-gidratoutvorennya--rena-kristal->.

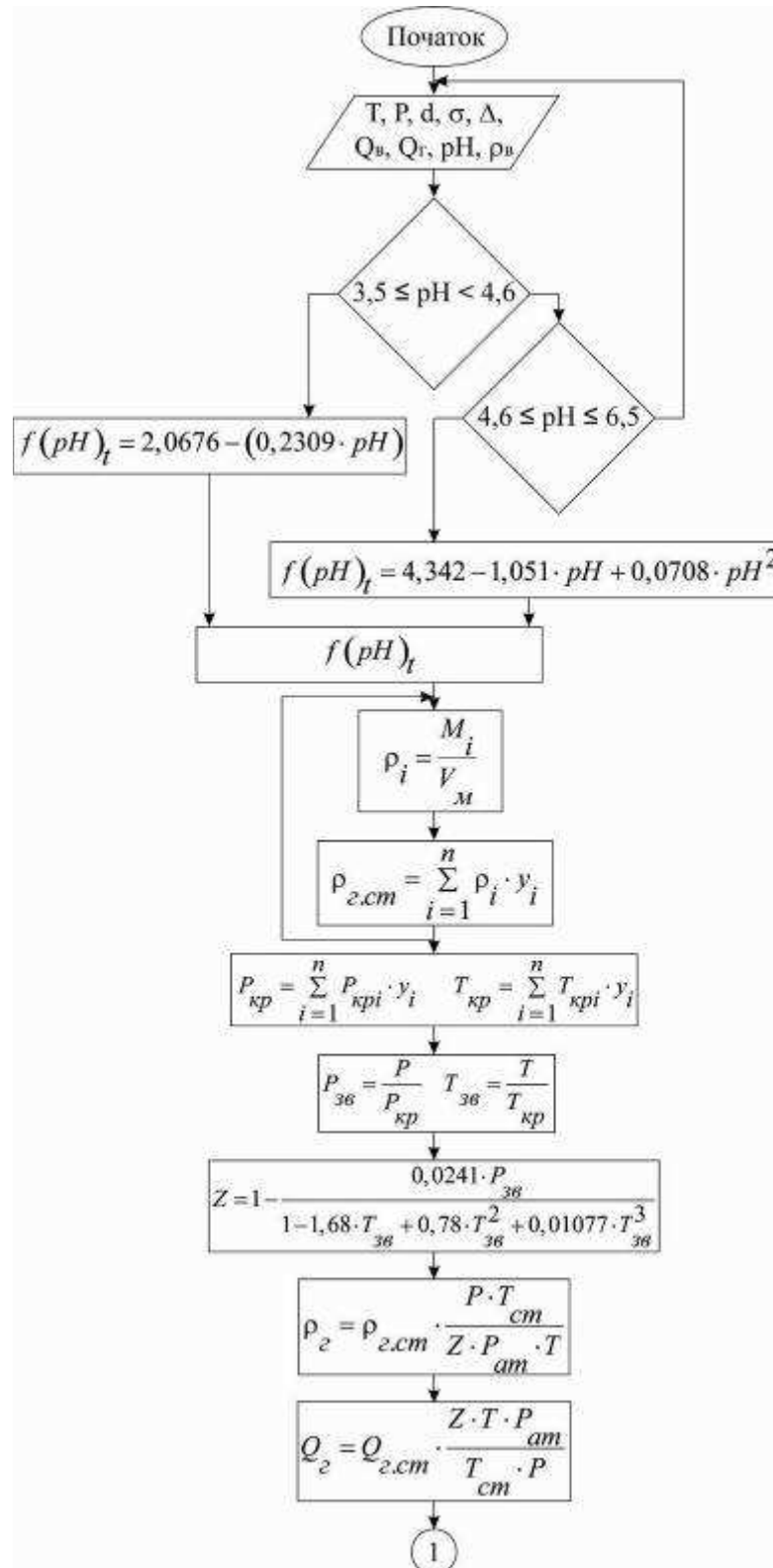
142. Науково-виробнича компанія Галичина. Розробка та виробництво високоефективних нафтохімічних продуктів. Рена. *Електронний ресурс*. <http://rena.ua/product/ingibitor-gidratoutvorennya--rena-kristal--koncentrat>.

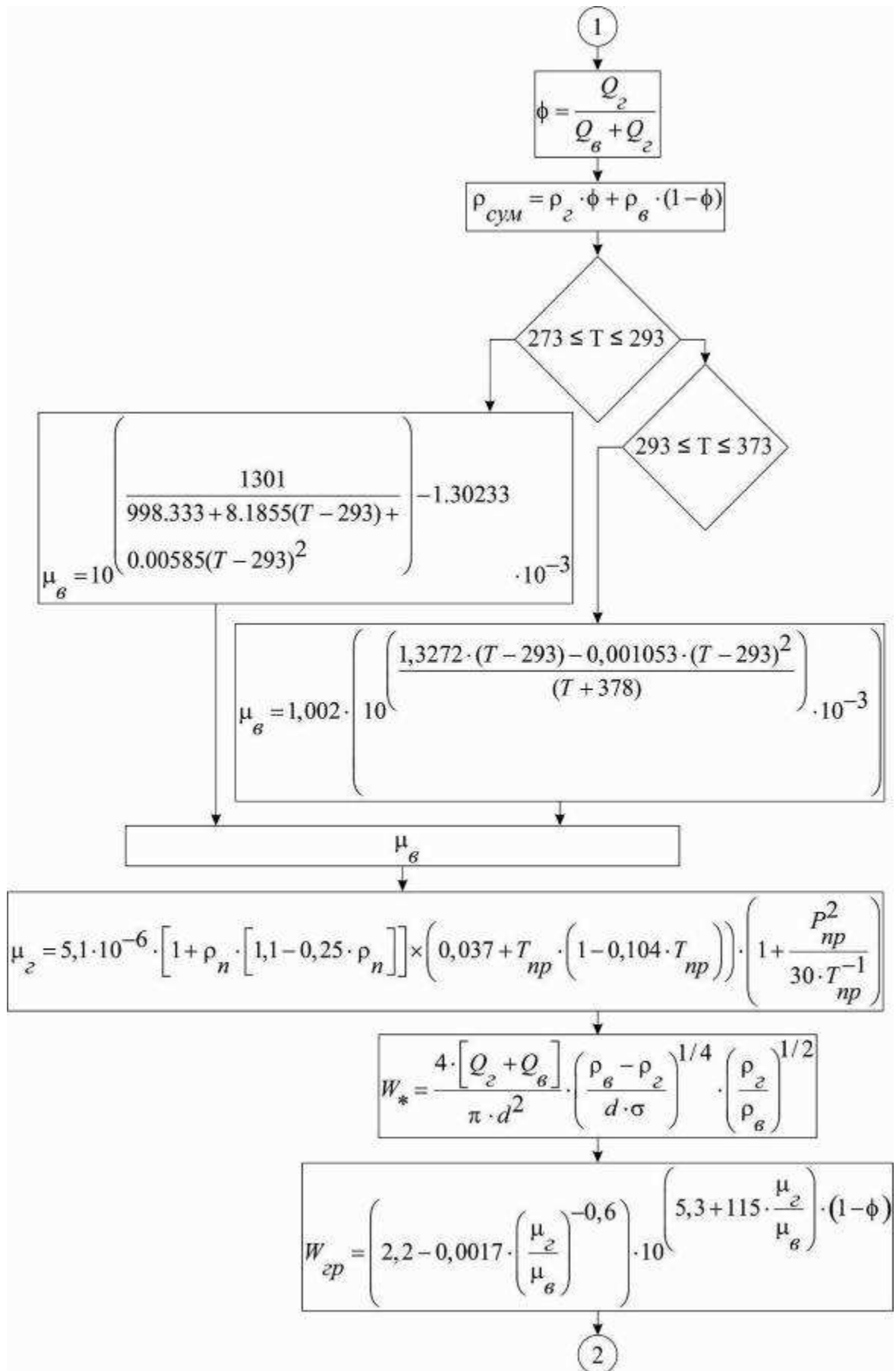
143. Obanijesu, E. O., Gubner, R., Barifcani, A., Pareek, V., & Tade, M. O. The influence of corrosion inhibitors on hydrate formation temperature along the subsea natural gas pipelines. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 120. 2014. pp. 239-252.

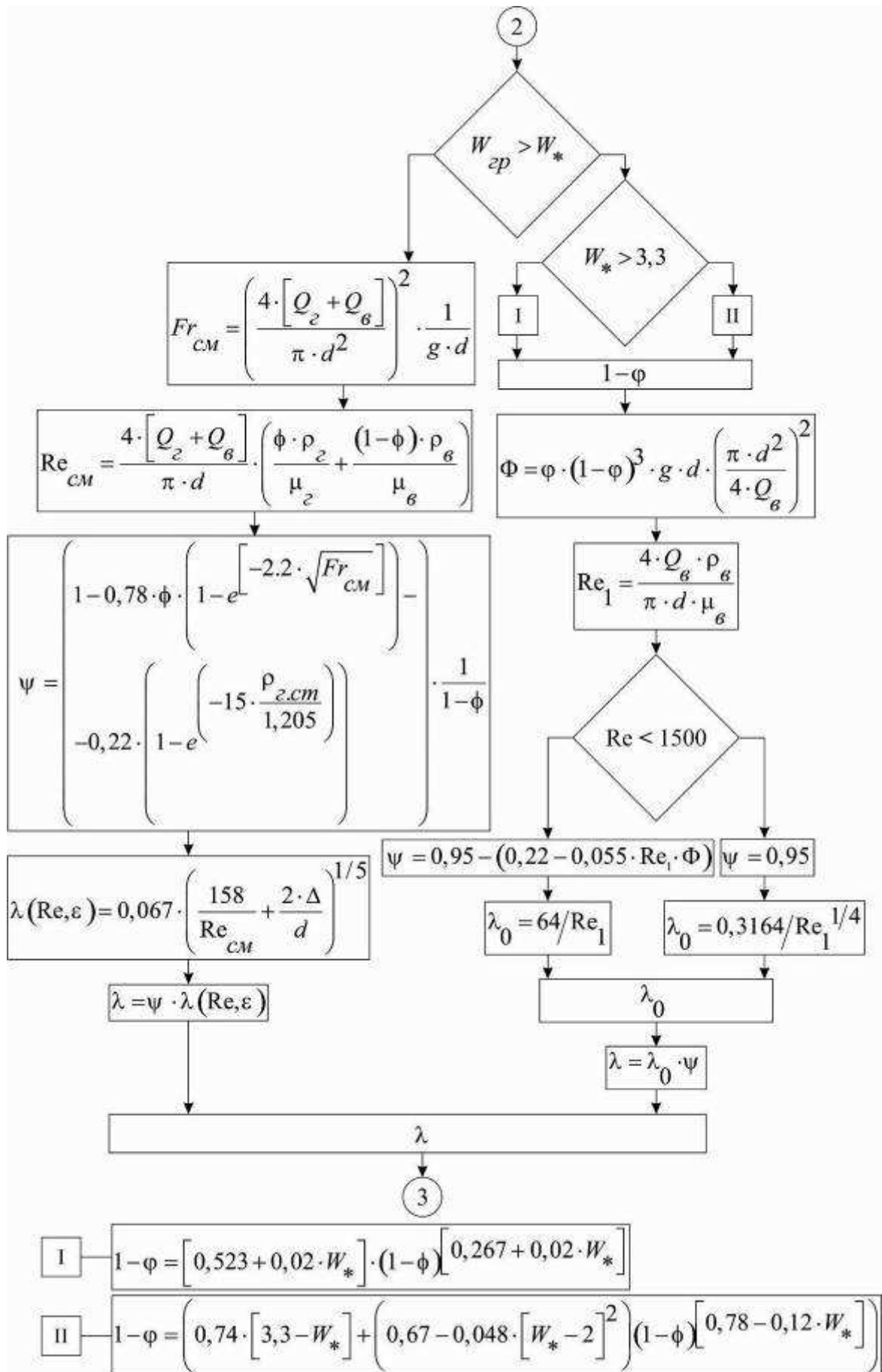
ДОДАТКИ

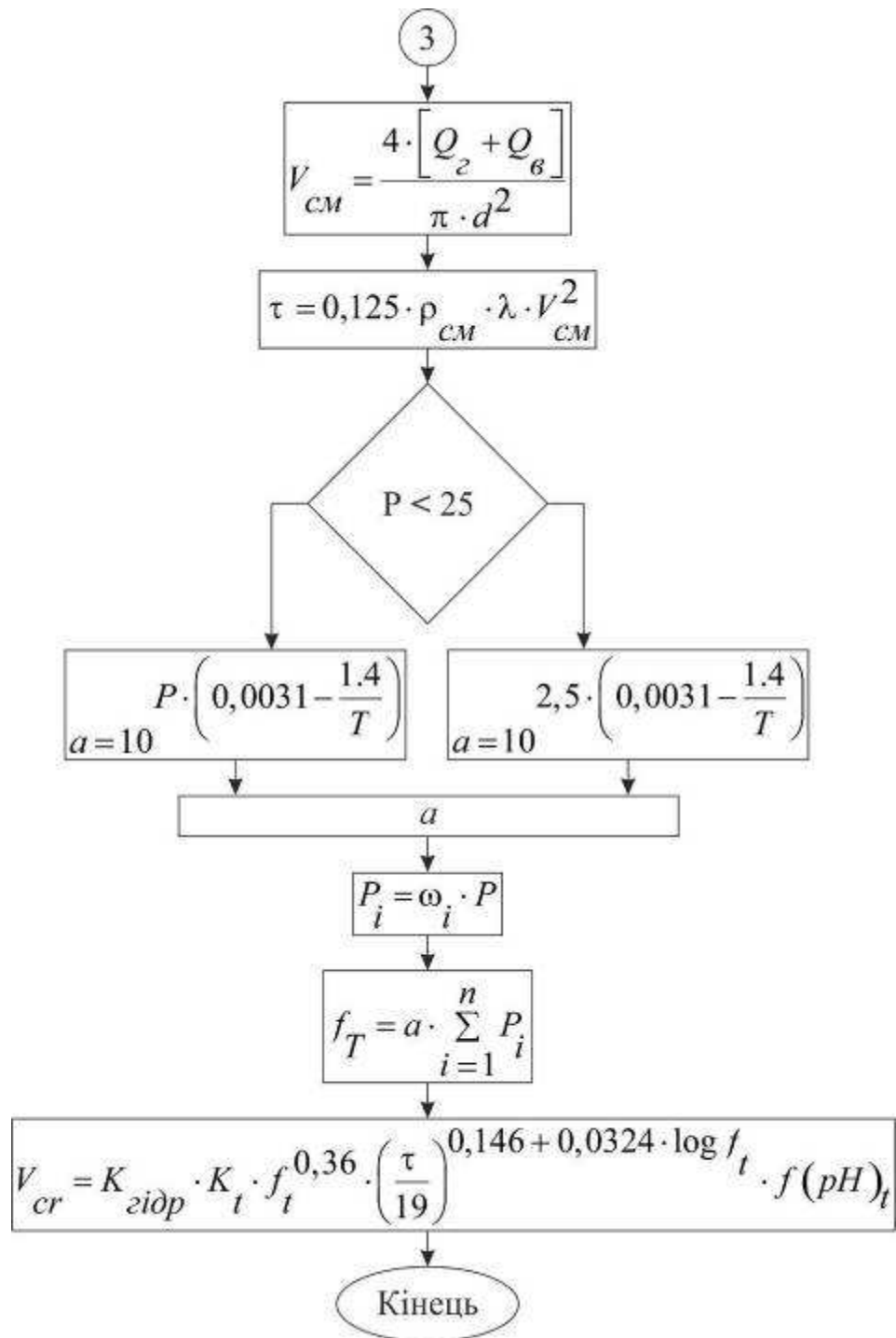
Додаток А

Блок-схема для визначення прогнозного значення швидкості корозії під дією газогідратів









Додаток Б

Вихідні дані для побудови аналітичних залежностей

0,01 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
17ГС	2,57328		0,13002		-280,772	
Ст20	2,65		0,22592		-254,34899	
0,05 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
17ГС	4,34816		0,07638		-164,88	
Ст20	4,32368		0,3686		-254,34899	
0,1 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
17ГС	4,74299		0,22243		-245,933	
Ст20	4,88157		0,41616		-254,34899	
0,5 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г
17ГС	5,94798	6,72717	0,14613	0,16527	-184,126	-184,125
Ст20	6,21553	6,84113	0,32288	0,51037	-229,824	-265,026
1,5 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г
17ГС	6,88937	7,79188	0,15846	0,17922	-185,955	-185,954
Ст20	7,09391	7,81944	0,4115	0,66664	-214,714	-254,351
2,5 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г
17ГС	8,21425	9,29032	0,18894	0,21369	-185,955	-185,954
Ст20	8,45812	9,3232	0,49064	0,79482	-214,714	-254,349
3,75 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г
17ГС	20,3214	22,98356	0,46742	0,52865	-185,955	-185,954
Ст20	20,9247	23,06491	1,2138	1,96632	-214,714	-254,348

5 моль/л NaCl						
сталь	y ₀		A ₁		t ₁	
	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г	без г/г	з урах. впливу г/г
17ГС	29,7533	33,65099	0,68436	33,65099	-185,955	-185,955
Ст20	30,6366	33,77012	1,77717	2,87894	-214,714	-254,348

Міністерство освіти і науки України
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

„ЗАТВЕРДЖУЮ”



Проректор з наукової роботи
ІФНТУНГ д. т. н., професор
І.І. Чудик
„ 10 ” „ 10 ” 2017 р.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ДІЛЯНОК ТРУБОПРОВОДІВ ІЗ ПІДВИЩЕНИМ РИЗИКОМ ГАЗОГІДРАТНОЇ КОРОЗІЇ

Розробники:

д.т.н., проф.
аспірант

Л.Я.Побережний
А.В.Грицанчук

Додаток Г

„ЗАТВЕРДЖУЮ”

Ректор ІФНТУНГ

доктор технічних наук, професор

Є. І. Крижанівський

2017 р.

” 10 ”

АКТ

про впровадження методики визначення ділянок трубопроводів із підвищеним ризиком газогідратної корозії

В Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу розроблено розширену методологію дослідження ділянок промислових трубопроводів з потенційними ризиками гідратоутворення, а також запропоновано метод здійснення швидкого розрахунку швидкості корозії та розроблено відповідний алгоритм його реалізації, подано аналітичні залежності для визначення ступеня корозійного ураження за рахунок сумісного впливу механічних напружень та агресивних корозійних середовищ.

Відповідні матеріали передано на кафедру розробки та експлуатації нафтових і газових родовищ для використання у курсовому та дипломному проектуванні.

Зав. каф. розробки та експлуатації
нафтових і газових родовищ,
д. т. н., проф.

 О.Р. Кондрат

Розробники:

Науковий керівник

д. т. н., проф.

 Л. Я. Побережний

Аспірант

 А.В. Грицанчук

Додаток Д

„ЗАТВЕРДЖУЮ”

Начальник Пасічнянського газопромиселу

С. П. Савчук

2017 р.

19



АКТ

про впровадження методики визначення ділянок трубопроводів із підвищеним ризиком газогідратної корозії

На Пасічнянському газопромиселі ГПУ «Львівгазвидобування» ПАТ «Укргазвидобування» впроваджено методику визначення ділянок трубопроводів із підвищеним ризиком газогідратної корозії, яка дає змогу визначити швидкості корозії та ступень корозійного ураження за рахунок сумісного впливу механічних напружень і агресивних корозійних середовищ на ділянках з потенційними ризиками гідратоутворення.

Методику передано для використання на виробництві.

Розробники:

д. т. н., проф.  Л. Я. Побережний

Аспірант  А.В. Грицанчук