

В.В. Клименко, канд.техн.наук, доцент, О.В. Бандуріна, канд.техн.наук

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

В.М. Корнієнко, канд.техн.наук, доцент

Державна наукова установа «Всеросійський науково-дослідний інститут холодильної промисловості Россільгоспакадемії», м. Москва

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ, ЯКІ МІСТЯТЬ ГАЗОГІДРАТИ, З КОНСТРУКЦІЙНИМИ ТА УЩІЛЬНЮВАЛЬНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Експериментально досліджено корозійну активність взаємодії сумішей із металами за величиною швидкості корозії, а хімічну активність стосовно ущільнювальних матеріалів – за величиною набрякання зразків та ступенем екстрагування. Підтверджено, що низькомолекулярні спирти пропанол та етиленгліколь діють у складі гетерогенних систем із гідратами як інгібітори корозії.

Ключові слова: газогідрат, гідратоутворення, конструкційні та ущільнювальні матеріали, пропанол, етиленгліколь, корозія, інгібітор.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими практичними завданнями. Газові гідрати являють собою льодоподібні кристалічні сполуки клатратного типу з молекул води і газу та ряду органічних речовин за певних термодинамічних умов [1, 2]. Вони існують у природних умовах [3 – 5], можуть утворюватися в системах видобутку, підготовки й транспорту природного газу [2, 4], використовуються як робочі тіла в різноманітних газогідратних технологіях: для стискування, тимчасового зберігання та транспортування природного газу [6, 7], виробництва й акумулювання холоду [8, 9], утилізації та захоронення діоксиду вуглецю (CCS – технології) [10].

Надійність і безпека експлуатації технологічного обладнання при використанні гетерогенних систем із газогідратами в промислових умовах багато в чому буде залежати від ускладнень, викликаних корозією металевих складових конструкцій та зміною стану ущільнювальних матеріалів. Проведення робіт щодо ліквідації цих ускладнень суттєво впливає на економічну ефективність експлуатації промислового обладнання [2, 11].

Аналіз останніх досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання даної проблеми. Розчини електролітів та низькомолекулярних спиртів широко застосовуються для попередження і ліквідації газогідратів, природу виникнення яких у газопроводах уперше розкрив у 1934 р. відомий американський фахівець Гаммершміт [1 – 3]. Останні дослідження в цьому напрямі присвячені в основному розробленню способів використання метанолу та гліколей у якості інгібіторів гідратоутворення та методів регенерації їх водних розчинів [12], створенню комплексних інгібіторів на основі бішофіту й вивченню їх властивостей [11, 13].

Виділення не розв'язаних раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Починаючи з 1940-х років, публікуються і патентуються розробки із захисту трубопроводів та арматури при взаємодії з газогідратними гетерогенними середовищами в різних технологічних процесах [3, 11 – 13]. Однак масово застосовуються лише деякі з них, що пов'язано з недостатнім експериментальним підтвердженням доцільності їх практичного використання. Низькомолекулярні спирти та гліколи є перспективними інгібіторами гідратоутворення, але їх вплив на конструкційні й ущільнювальні матеріали, особливо в умовах роботи газогідратних технологічних установок, маловивчені.

Метою роботи є експериментальне дослідження корозійної і хімічної активності газогідратних гетерогенних систем, які містять пропанол та етиленгліколь, по відношенню до певних конструкційних і ущільнювальних матеріалів.

Виклад основного матеріалу досліджень. Практично всі гідратуутворювачі хімічно стабільні при температурах утворення і розкладення газогідратів. Фторування і хлорування вуглеводневого ланцюжка значно підвищує хімічну стійкість хладонів, їх інертність, яка за наявності води приблизно такого ж порядку, як і за її відсутності [14]. Унаслідок імовірної нестабільності неперспективні в якості гідратуутворювачів похідні йоду або речовини, які містять більше одного атому бромі [15].

Під час проведення експерименту випробували зразки сталі Ст3, сталі 12ХІ8Н10Т, міді М1, бронзи БрА5, латуні ЛО62, алюмінію АЛ7 у вигляді пластинок площею поверхні від 8,4 до 12,7 см², а також зразки ущільнювальних матеріалів: морозостійкої та маслобензостійкої гуми, фторопласту, пароніту. Підготовка зразків до випробувань включала в себе видалення іржі, бруду, знежирення і промивання. Визначення розмірів і зважування зразків на аналітичних вагах здійснювали з точністю до четвертого знака.

Зразки поміщали в герметичні марковані пробірки, наповнені сумішами газогідратів R-11, R-30 та ТГФ (тетрагідрофуран) із водою в різних масових співвідношеннях та з домішками етиленгліколю, пропанолу, ТГФ. Спочатку пробірки витримували протягом 2448 год при температурі близько 0° С, а потім зберігали при дещо вищій температурі протягом 1776 год. Після завершення випробувань загальною тривалістю 4224 год досліджувані зразки очищували від продуктів взаємодії, вимірювали і зважували. Результати експериментів оброблено за гравіметричним методом, заснованим на визначенні загальної швидкості взаємодії досліджуваних гідратів з конструкційними матеріалами [16] і зведено до таблиці 1.

У таблиці 1 наведено швидкість взаємодії гетерогенних систем, що містять газогідрати, з металами (швидкість корозії), яку визначали за формулою

$$\delta = \frac{\Delta g \cdot 8670 \times 10}{s \cdot \tau \cdot \rho}, \text{ мм/рік}, \quad (1)$$

де Δg – зміна маси зразка;

s – площа поверхні зразка;

τ – тривалість експерименту;

ρ – густина зразка.

Найбільш стійка при контакті з усіма дослідженими газогідратними середовищами сталь 12ХІ8Н10Т. Кольорові метали незначно взаємодіють з системами, які включають газогідрати R-30. У цілому, відносно малі значення корозії ми пояснюємо досить низькими значеннями температури в експерименті, що призвело до зниження концентрації кислот, які отримують унаслідок гідролізу [17]. Корозія кольорових металів за наявності гідратів ТГФ практично відсутня. При контакті зразків сталі Ст3 та міді М1 з досліджуваними газогідратними системами, що вміщують розчинні у воді домішки, спостерігалася зменшення швидкості взаємодії. Найбільш сприятливою виявилася дія на сталь етиленгліколю, а на кольорові метали – пропильного спирту.

Таблиця 1 – Взаємодія конструкційних матеріалів із газогідратними гетерогенними середовищами

Склад речовини	Сталь Ст3		Сталь 12ХІ8Н10Т		Мідь М1	
	δ , мм/рік	Характер корозії	δ , мм/рік	Характер корозії	δ , мм/рік	Характер корозії
33 %R11+67 %H ₂ O	0,1143	НК, ТН	<0,001	ВЗ	0,0239	ТП
33 %R11+ +10 %C ₂ H ₄ (OH) ₂ + + 57 %H ₂ O	0,0058	НК, ТН	<0,001	ВЗ	0,0116	ТП
33 %R11+10 %C ₂ H ₇ ОН+ +57 %H ₂ O	0,0147	НК, ТК	<0,001	ВЗ	0,0059	ВЗ
33 %R11+13 %ТГФ + +54 %H ₂ O	0,0172	НК, ТН, ТК	<0,001	ВЗ	0,0015	ВЗ
30 %R30+70 %H ₂ O	0,0064	НК, ТК	<0,001	ВЗ	-	ВЗ
30 %R30 + + 10 %C ₂ H ₄ (OH) ₂ + + 60 %H ₂ O	0,0053	ТК, ТН	<0,001	ВЗ	0,0015	ВЗ
30 %R30+10 %C ₂ H ₇ ОН+ +60 %H ₂ O	0,0047	ТК, ТН	<0,001	ВЗ	0,0012	ВЗ
30 %R30+13 %ТГФ + +57 %H ₂ O	0,0046	ТК	<0,001	ВЗ	0,0008	ВЗ

Склад речовини	Бронза БрА5		Латунь Л062		Алюміній АЛ7	
	δ , мм/рік	Характер корозії	δ , мм/рік	Характер корозії	δ , мм/рік	Характер корозії
33 %R11+67 %H ₂ O	0,002	ТП	< 0,001	ВЗ	0,0014	НК,ТН
33 %R11+ + 10 %C ₂ H ₄ (ОН) ₂ + + 57 %H ₂ O	< 0,001	ВЗ	-	-	0,0233	НК,ТН
33 %R11+10 %C ₃ H ₇ ОН + +57 %H ₂ O	< 0,001	ВЗ	0,0014	ВЗ	< 0,001	ВЗ
33 %R11+13 %ТГФ + +54 %H ₂ O	< 0,001	ВЗ	0,0052	ТН	0,0255	ТК, НК, ТН
30 %R30+70 %H ₂ O	0,0017	ВЗ	0,0024	ВЗ	< 0,001	ВЗ
30 %R30+10 %C ₂ H ₄ (ОН) ₂ + +60 %H ₂ O	< 0,001	ВЗ	-	-	< 0,001	ВЗ
30 %R30+10 %C ₃ H ₇ ОН + +60 %H ₂ O	< 0,001	ВЗ	< 0,001	ВЗ	< 0,001	ВЗ
30 %R30+13 %ТГФ + +57 %H ₂ O	< 0,001	ВЗ	0,0014	ВЗ	< 0,001	ВЗ

Умовні позначення до таблиці 1: ВЗ – відсутність видимих змін; НК – нерівномірна корозія; ТК – точкова корозія; ТН – наліт темного кольору окремими плямами; ТП – темна плівка.

Інгібуюча дія C₃H₇ОН викликана, ймовірно, зниженням поверхневого натягу води, яка не увійшла до складу гідратів, а також уповільненням утворення альдегідів при невисоких температурах [17].

Також досліджено й оцінено взаємодію гетерогенних газогідратних середовищ із матеріалами для ущільнення: морозостійкою та маслобензиностійкою гумою (таблиця 2), паронітом, фторопластом (таблиця 3) за величиною набрякання зразків σ і ступенем екстрагування ν [18].

Для матеріалів-ущільнювачів характерне незначне екстрагування – в межах норми, яка складає 0,3 % від маси [18]. Винятком є підвищена величина екстрагування для морозостійкої гуми та пароніту в деяких дослідах. Набрякання матеріалів для ущільнення є відносною характеристикою, тому що, крім того, воно залежить від виду і ступіня ущільнення.

Із проведених дослідів випливає, що при роботі обладнання з газогідратними гетерогенними системами в якості матеріалів для ущільнення краще застосовувати фторопласт. Однак для систем із газогідратами ТГФ також можна використовувати і пароніт.

Таблиця 2 – Взаємодія матеріалів для ущільнення із газогідратними гетерогенними середовищами

Склад речовини	Морозостійка гума			Маслобензиностійка гума		
	σ , %	ν , %, за масою	Характер взаємодії	σ , %	ν , %, за масою	Характер взаємодії
33 %R11+67 %H ₂ O	64	7,3	Н,МП,ЗА	1,12	0,1	ЗА
30 %R30+70 %H ₂ O	8,46	0,15	Н,ЗВ,ЗА	12,5	0,05	ЗА,МП
23 %ТГФ+ +77 %H ₂ O	0,74	0,1	Н	22,56	-	Н

Таблиця 3 – Взаємодія ущільнювальних матеріалів із газогідратними гетерогенними середовищами

Склад речовини	Фторопласт			Пароніт		
	σ , %	ν , %, за масою	Характер взаємодії	σ , %	ν , %, за масою	Характер взаємодії
33 %R11+67 %H ₂ O	-	-	ВЗ	7,35	4,05	Н, ЗА
30 %R30+70 %H ₂ O	-	-	ВЗ	-	2,66	ЗА
23 %ТГФ+ +77 %H ₂ O	-	-	ВЗ	-	-	ВЗ

Умовні позначення до таблиць 2 та 3: ВЗ – відсутність видимих змін; Н – набрякання; ЗВ – зміна кольору води; ЗА – зміна кольору гідратуутворювача; МП – маслянисті плями на стінках пробірки.

Висновки. Експериментально досліджено корозійну й хімічну активність газогідратних гетерогенних середовищ по відношенню до конструкційних матеріалів і матеріалів для ущільнення рознімних з'єднань обладнання газогідратних технологічних установок. Установлено, що в діапазоні температур, характерних для процесів утворення та розкладення газогідратів, метали і матеріали для ущільнення, які традиційно застосовуються, наприклад у холодильній техніці, взаємодіють із газогідратними середовищами в межах норми. Підтверджено, що інгібітори гідратуутворення пропанол та етиленгліколь також є інгібіторами корозії. На підставі експериментальних результатів дано рекомендації стосовно доцільності застосування конкретних ущільнювальних матеріалів за наявності гетерогенних середовищ із гідратами різноманітних гідратуутворювачів.

Література

1. Бык, С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Макогон, Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Ю.Ф. Макогон – М.: Недра, 1985. – 232 с.
3. Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. – NY: Marcel Dekker, 1998. – 705 p.
4. Истомин, В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
5. Клименко, В.В. Газогідратні родовища в акваторії Чорного моря та перспективи їх розробки / В.В. Клименко, М.Л. Зоценко, М.М. Педченко // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. Том 1. (Полтава, 15 – 17 квітня 2009 р.) – Полтава: ПолтНТУ, 2009. – С. 91–95.
6. Клименко, В.В. Застосування газогідратних технологій для стискування газу, розділення газових сумішей та транспорту газу / В.В. Клименко, О.Л. Мельников, О.В. Скрипник // Тези 61-ї наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. Том 1. (Полтава, 15 – 17 квітня 2009 р.) – Полтава: ПолтНТУ, 2009. – С.89 – 91.
7. Gudmundsson, J. S. Storage of Natural Gas Hydrate at Refrigerated Conditions / J. S. Gudmundsson, M. Parlaktuna // AIChE Spring National Meeting, 1992. – № 5. – P. 27 – 30.
8. А. с. 1368453 СССР, МКИ В26 J 25/00. Способ получения холода / В.В. Клименко, Ю.П. Денисов. (СССР). – № 3540678/25-04; заявл. 16.10.87; опубл. 24.12.87, Бюл. № 9.
9. А. с. 1784807 СССР, МКИ В26 J 25/00. Аккумулятор холода / В. В. Клименко, Ю. И. Демьяненко. (СССР). – № 36390959/25-06; заявл. 25.12.91; опубл. 16.03.92, Бюл. № 48.
10. Жук, Г.В. Применение гидратов в технологиях хранения CO₂ / Жук Г.В., Пятничко А.И., Гожик П.Ф., Клименко В.В. // Энергоефективність – 2010: тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції (19 – 21 жовтня 2010 р., Київ, Україна) – К.: Інститут газу НАНУ, 2010. – С. 48 – 51.
11. Дмитренко, В. І. Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ шляхом використання комплексних інгібіторів корозії і гідратуутворення / В.І. Дмитренко, І.Г. Зезекало, О.О. Іванків // Проблеми нафтогазової промисловості : зб. наук. праць. Вип. 5. / гол. редактор Д.О. Єгер. – К. :Науканафтогаз, 2007. – С. 307 – 311.
12. Истомин, В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа / В.А. Истомин, В.Г. Квон. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – С.506.
13. Дмитренко, В.І. Підвищення надійності експлуатації газоконденсатних родовищ в умовах вуглекислотної корозії і гідратуутворення із застосуванням комплексного інгібітору на основі бішофіту: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.15.06 «Розробка нафтових і газових родовищ» / В.І. Дмитренко. – Івано-Франківськ, 2009. – 20 с.
14. Кузьменко, И.Е. Пропиленты для аэрозольных упаковок / И.Е. Кузьменко, Д.А. Лейносаре. – Л.: Машиностроение, 1980. – 206 с.

15. Новые методы опреснения воды / [Кульский Л.А., Чепцов А.С., Князькова Т.Ф., Кучерук Д.Д.] – К.: Наукова думка, 1974. – 188 с.

16. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: в 2-х т. / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 687 с.

17. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии / Ф. Тодт. – М.; Л.: Химия, 1966. – 186 с.

18. Кляйнишмидт, П. Арматура для холодильной техники (пер. с нем.) / П. Кляйнишмидт; под ред. В.С. Ужанского. – М.: Агропромиздат, 1987. – 120 с.

Надійшла до редакції 04.01. 2011

© В.В. Клименко, Е.В. Бандурина, В.М. Корниенко

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОГИДРАТЫ, С КОНСТРУКЦИОННЫМИ И УПЛОТНЯЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Экспериментально исследована коррозионная активность взаимодействия смесей с металлами по величине скорости коррозии, а химическая активность относительно уплотнительных материалов – по величине набухания образцов и степени экстрагирования. Подтверждено, что низкомолекулярные спирты пропанол и этиленгликоль действуют в составе гетерогенных систем с газогидратами как ингибиторы коррозии.

Ключевые слова: газогидрат, гидратообразование, конструкционные и уплотнительные материалы, пропанол, этиленгликоль, коррозия, ингибитор.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF INTERACTION OF HETEROGENEOUS SYSTEMS, CONTAINING GAS-HYDRATES, WITH CONSTRUCTION AND THICKENING MATERIALS

In the article the corrosive activity of interaction of mixtures is experimentally investigated in terms of the corrosion speed. Chemical activity was researched in relation to condensing materials according to samples' swellings size and degree of extracting. Authors confirmed that low molecular weight alcohols, propanol and ethylene glycol, function when included in heterogeneous systems with gas hydrates as corrosion inhibitors.

Keywords: gas-hydrate, aqutation, construction and condensing materials, propanol, ethyleneglycol, corrosion, inhibitor.