

3. Жидкова М.А. О точности линеаризации уравнения движения газа: // Газовая промышленность. – М., 1965. – №11. – С.20-26.

4. Зиневич А.М., Глазков В.И., Котик В.Г. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. – М.: Недра, 1975. – 288 с.

УДК 620.197

## ВПЛИВ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ВУГЛЕКИСЛУ КОРОЗИЮ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ

Д.Ю.Петрина, О.О.Онищук, Я.І.Савчук

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42264,  
e-mail: public@ifdtung.if.ua

*Проблема борьбы с коррозией достигла особой остроты в связи с большим объемом металловоложений в строительство газопроводов и других объектов газовой промышленности. Одной из причин коррозионного разрушения является присутствие в продукции газовых и газоконденсатных месторождений углекислого газа и низкомолекулярных карбоновых кислот, что в условиях высоких температур и давлений обуславливает интенсивную внутреннюю коррозию. В связи с этим проведено широкий комплекс экспериментальных исследований, целью которых является установление количественной картины влияния различных факторов на интенсивность коррозионного разрушения трубной стали 17Г1С.*

*Problem of corrosion control reached special acuity in view of a large amount of metal investment in construction of gas pipelines and other objects of gas industry. One of the causes of corrosion damage is presence of carbon-dioxide gas and low-molecular carboxylic acid in production of gas and gas-condensate fields, that under high temperature and pressure conditions cause intensive internal corrosion. A broad spectrum of laboratory researches is conducted with the purpose of establishment the influence of the separate factors and their set (combination) on intensity of corrosive destroying of metals of trunk pipeline equipment.*

Експлуатація нафтових і газових родовищ нерозривно пов'язана з корозійним руйнуванням нафтогазового устаткування, зокрема трубопроводів. Однією з причин такого виду руйнування є присутність у продукції газових і газоконденсатних родовищ вуглекислого газу та низькомолекулярних карбонових кислот, що в умовах високих температур і тисків призводить до інтенсивного корозійного руйнування внутрішньої поверхні газопромислового обладнання. Ці кислоти зустрічаються повсюдно, причому в продукції свердловин газоконденсатних родовищ вміст їх значно вищий, ніж у газових. Встановлено, наприклад, що конденсаційні води ряду родовищ Північного Кавказу характеризуються невисокою мінералізацією та наявністю в них розчиненого  $\text{CO}_2$  та органічних кислот, кількість яких коливається в широкому інтервалі, а в окремих випадках сягає 500 мг/л і вище [1, 2]. Також зазначено, що зі збільшенням глибини залягання пласта вміст кислот у конденсаційній воді зростає, причому оцтова кислота складає приблизно 50...90% від суми досліджуваних кислот. Однак вивченню ступеня впливу карбонових кислот на корозію металів трубопроводів присвячено порівняно невелику кількість робіт. Встановлення дії органічних кислот і  $\text{CO}_2$  дасть можливість, окрім оцінки їх ролі, запланувати і застосувати діючі заходи для боротьби з корозійним руйнуванням обладнання. До того ж вони зумовлюють інтенсивну внутрішню корозію, ступінь впливу якої можна оцінити тільки на основі методів внутрішньотрубного діагностування, які є надзвичай-

но дорогими порівняно з іншими і тому використовуються тільки через значні проміжки часу експлуатації трубопроводу.

Враховуючи викладене, метою нашого дослідження було кількісне визначення залежності швидкості корозії трубної сталі 17Г1С від дії низькомолекулярних карбонових кислот індивідуально та спільно з вуглекислою за різних температур і тисків. Досліджували зразки, вирізані з труби сталі 17Г1С у стані поставки (нормалізовані). Виготовлені зразки знежирювали ацетоном, промивали етиловим спиртом і завантажували в автоклав, конструктивну схему якого зображено на рис. 1.

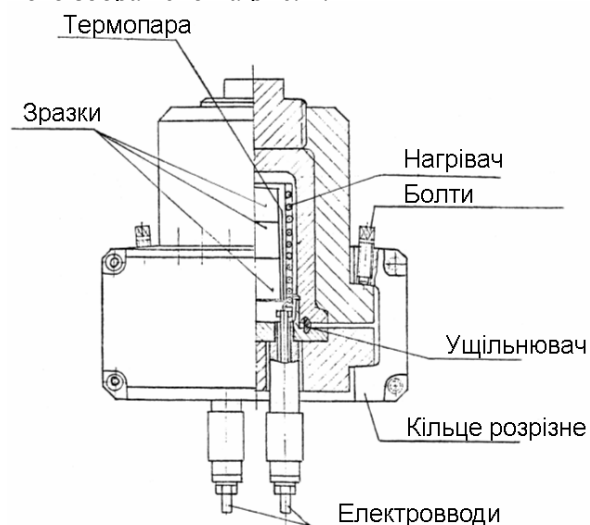


Рисунок 1 – Конструктивна схема автоклаву

У процесі експерименту здійснювали контроль за величиною температури з допомогою термометри Ст-АІ, а величину тиску контролювали манометром. Швидкість корозії визначалася ваговим методом [3]. Кожна точка на графіках зображена за середньоарифметичними результатами випробувань не менше трьох зразків. Вивчення проводилось у широкому діапазоні концентрацій органічних кислот (5...500 мг/л), температур (288...393К) і тисків  $\text{CO}_2$  (0,01 до 1,2МПа). Цей комплекс досліджень дав змогу охопити умови виникнення корозії обладнання (насосно-компресорних труб, газопроводів тощо).

Аналіз результатів досліджень, проведених з низкими значеннями концентрації іонів йоду і бромиду (1 до 10 мг/л), величини яких відповідають їх вмісту в конденсованих водах, засвідчив, що за відсутності кисню в розглянутому агресивному середовищі вказані іони активізують корозійний процес незначно (на 3...4%), величиною якої можна практично знехтувати. Цей висновок поширюється і на обладнання Богородчанського підземного управління зберігання газу, в конденсованих водах якого виявили близько 3 мг/л іонів бромиду, а іони йоду були практично відсутні.

Встановлено, що розвиток корозійного процесу починається, коли вміст карбонових кислот у водній фазі досягає свого певного критичного значення при відповідних експлуатаційних умовах. Як приклад (див. рис. 2) розвиток корозійного процесу сталі 17Г1С починається, коли вміст оцтової кислоти у водній фазі досягає 20 мг/л за температури 313К. За 353К інтенсифікація процесу протікає при меншій концентрації оцтової кислоти – 15мг/л.

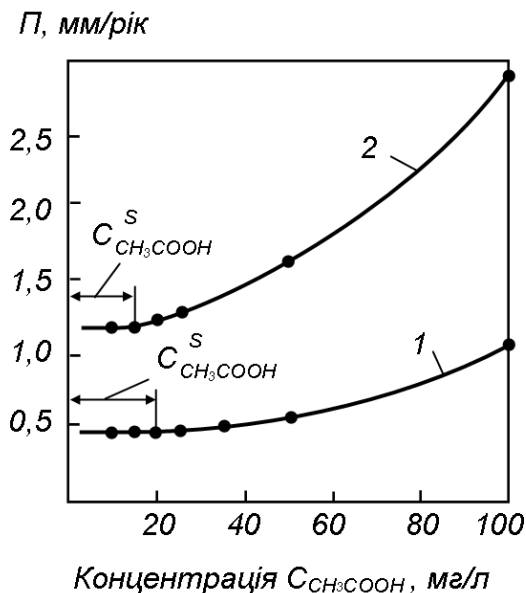


Рисунок 2 — Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від концентрації оцтової кислоти за тиску  $P=0,1$  МПа та температур 313К (1) і 353К (2)

З наведених даних бачимо, що існує певне характеристичне значення концентрації оцтової

кислоти у водній фазі, яке пропонуємо позначити  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^S$ . Воно відповідає різкому зростанню проникності корозії сталі 17Г1С. При значеннях  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \leq C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^S$  параметр  $\Pi$  практично не змінюється. Є всі підстави стверджувати, що параметр  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^S$  – це характеристика системи „матеріал – середовище”, яка має тенденції змінюватися залежно від концентрації оцтової кислоти у водній фазі, експлуатаційних умов (наприклад, температури).

Відзначимо, що аналогічний результат нами отриманий в роботі [4], де запропоновано новий параметр для оцінки процесів корозії, що є певним характеристичним значенням концентрації сірководню  $C_{\text{H}_2\text{S}}^S$ , з досягненням якого відбувається різке зростання швидкості корозії сталі 17Г1С.

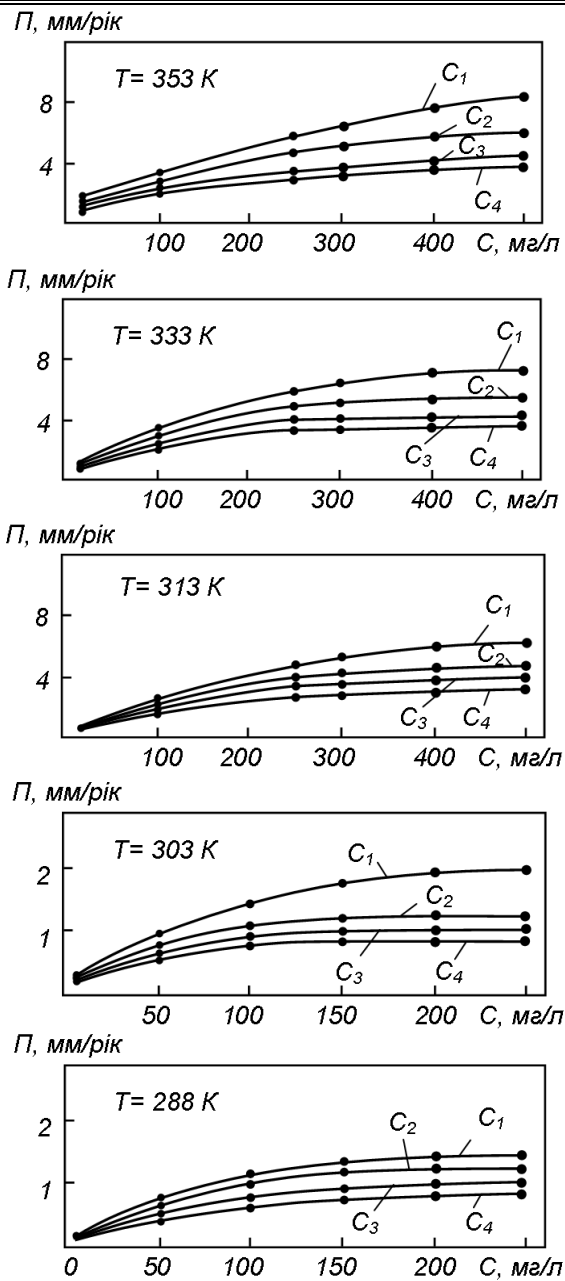
Проведено вивчення спільного впливу органічних кислот і вуглекислоти на сталь 17Г1С. У результаті встановлено, що процес відбувається за нелінійним законом, виражаючи чіткий взаємозв'язок між швидкістю корозії, вмістом карбонових кислот і парціальним тиском  $\text{CO}_2$ . Так, в умовах парціального тиску  $\text{CO}_2$  у межах 0,1...0,7МПа і температури 353К швидкість вуглекислої корозії інтенсивно зростає в 1,6 рази від додатку мурашиної кислоти з концентрацією 100мг/л.

З викладеного вище випливає, що на родовищах, у продукції свердловин яких виявлені вуглекислота і органічні кислоти, неприпустимо обмежуватись тільки визначенням величини парціального тиску  $\text{CO}_2$ , а необхідно проводити дослідження водних конденсатів для встановлення концентрації кислот і значень рН.

Дослідження, проведені за температур 288...353К засвідчили, що мурашина ( $\text{C}_1$ ), оцтова ( $\text{C}_2$ ), пропіонова ( $\text{C}_3$ ) і масляна ( $\text{C}_4$ ) кислоти суттєво підсилюють корозійний процес, причому найбільш агресивною є мурашина кислота (рис. 3).

Ця тенденція спостерігається вже за найнижчої температури випробувань  $T=288\text{K}$ . Ріст температури до 303К призводить до зростання швидкості корозії сталі 17Г1С у 1,4 рази в присутності мурашиної кислоти (при концентрації 250 мг/л). Наявність розчинів інших кислот (оцтової, пропіонової та масляної) практично не змінив характер залежностей  $\Pi=f(C)$ . Однак уже за температури  $T=313\text{K}$  проникність корозії в розчинах кислот при ідентичних концентраціях (250 мг/л) зростає додатково ще у 2,2 рази для мурашиної кислоти і приблизно в 3 рази для оцтової, пропіонової та масляної кислот. Подальший ріст температур випробувань до 333К і 353К призводить до монотонного зростання швидкості корозії на 15...20%.

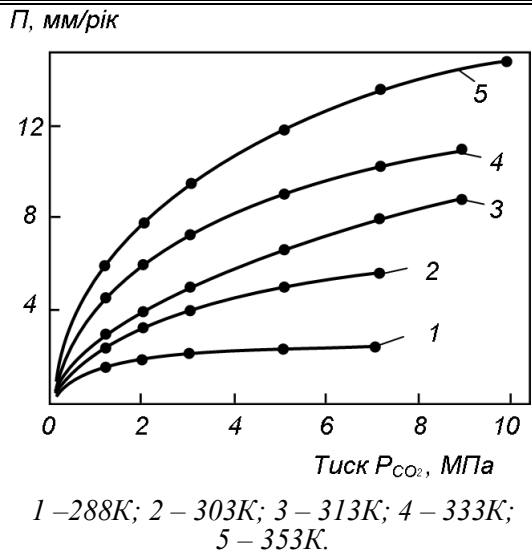
З рис. 3 бачимо, що підвищення концентрації кислот у розчині до 450...500 мг/л за 353К, 333К і 313К призводить до зниження темпу росту швидкості корозії. Для 288К і 303К ця ж тенденція проявляється при 200...250 мг/л.



*C<sub>1</sub>* – концентрація мурашиної кислоти;  
*C<sub>2</sub>* – концентрація оцтової кислоти;  
*C<sub>3</sub>* – концентрація пропіонової кислоти;  
*C<sub>4</sub>* – концентрація масляної кислоти

**Рисунок 3 – Залежність проникності корозії сталі 17Г1С від величин концентрації органічних кислот у різних температурних умовах**

Описаній закономірності підлягає також зміна швидкості корозійного процесу внаслідок збільшення парціального тиску CO<sub>2</sub> (рис. 4).  
 З підвищенням тиску швидкість корозії має тенденцію до зростання. Однак інтенсивність цього зростання значною мірою залежить від температури корозійного середовища. Так, за температури 288К ріст тиску CO<sub>2</sub> викликає несуттєве зростання корозійної проникності сталі. Ця тенденція спостерігається до 2 МПа. Якщо під час зростання тиску від 2 до 5 МПа



**Рисунок 4 – Залежності проникності корозії сталі 17Г1С від тиску CO<sub>2</sub> за різних температур**

проникність корозії збільшується приблизно в 1,3 рази, то подальший ріст тиску CO<sub>2</sub> практично не впливає на зміну швидкості корозії. Випробування за більш високих температур (криві 2 – 5 на рис. 4) засвідчили інтенсивніший ріст швидкості корозії залежно від зростання тиску в агресивному середовищі. Слід відзначити ще одну загальну тенденцію: швидкість корозії найбільш інтенсивно зростає практично за лінійним законом зі збільшенням парціального тиску CO<sub>2</sub> до 0,45 МПа, а відтак темп процесу дещо знижується. Ця закономірність спостерігається за всіх досліджуваних температур агресивного середовища.

З аналізу рис. 3 і рис. 4 можна зробити висновок, що залежності швидкості корозії від концентрації мурашиної та інших кислот у діапазоні температур 288...353К мають такий характер, як і залежність від парціального тиску CO<sub>2</sub>, і можуть бути описані загалом нелінійними законами.

Встановлено, що агресивність розчинів мурашиної кислоти з концентрацією 30 мг/л і 100 мг/л відповідає агресивності вуглекислоти за парціального тиску CO<sub>2</sub>, рівного 0,05 МПа і 0,1 МПа відповідно; оцтової кислоти з концентрацією 30 мг/л відповідає агресивності вуглекислоти за парціального тиску 0,03 МПа. Ідентичні залежності проявляються і в інших низькомолекулярних карбонових кислотах.

Одночасно з вимірюваннями гравіметричним методом для дослідження механізму корозії, викликаної органічними кислотами індивідуально і спільно з вуглекислотою, проводилися вимірювання електродних потенціалів і фіксувалися поляризаційні криві. Отримані результати вказують на зміщення потенціалу в позитивну сторону при збільшенні концентрації органічних кислот у розчині як індивідуально, так і спільно з вуглекислотою. Напряга катодної реакції послаблюється. Таким чином, процес корозії сталі 17Г1С у системах вода –

вуглекислий газ – органічні кислоти відбувається з водневою деполаризацією. Це може викликати збільшення крихкості сталі. Тому були проведені випробування зразків розтягом в автоклаві.

Встановлено, що в діапазоні температур 288...393К збільшення тиску вуглекислоти (від 0,1 МПа до 1,1 МПа) і концентрації органічних кислот (від 100 мг/л до 300 мг/л) не погіршує міцнісні характеристики сталі. Проте за 373...393К у цих умовах міра збільшення крихкості сталі дещо зросла. Так, відносне видовження ( $\delta_5$ ) зразків зменшилося з 28% до 26% (на 7%), а відносне звуження ( $\psi$ ) – з 55% до 43% (майже 22%). Отже, відносне звуження показало себе більш чутливим до впливу корозійного середовища, ніж відносне видовження.

Визначено вплив карбонових кислот з концентрацією 250 мг/л на корозію сталі в середовищі високомінералізованої води ( $Cl^- = 79$  г/л) за температур 313...393К і тиску  $CO_2$  0,7 МПа. Встановлено, що абсолютна величина корозії при спільному впливі іонів хлору і органічних кислот значно вища, ніж у випадку впливу одного компонента (іонів хлору). Найбільш інтенсивний розвиток корозії спостерігався на температурному інтервалі 353...373К. Вище і нижче вказаних границь корозійний процес задовольняється. Зменшення швидкості корозії з підвищенням температури понад 373К пояснюється швидким висиханням поверхні металу [5].

З метою встановлення залежності між агресивними компонентами та швидкістю корозії ( $I$ ) для різних температурних умов отримані статистичні моделі. В основу статистичного моделювання корозійного процесу покладено багатofакторний регресійний аналіз, результатом якого є отримання емпіричних формул, що відображають ступінь взаємозв'язків і вплив окремих факторів ( $x$ ) на результативну ознаку – швидкість корозії ( $I$ ).

Для визначення інтенсивності корозії використовуються дані визначення агресивності компонентів. Моделлю служить рівняння регресії другого порядку з урахуванням взаємозв'язків факторів  $x$  [6].

$$I = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_nx_n + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + \dots + a_{nn}x_n^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{1n}x_1x_n + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + \dots + a_{2n}x_2x_n + \dots + a_{n-1,n}x_{n-1}x_n$$

Його застосування повністю виправдане, оскільки зміна, наприклад, наявності мурашиної кислоти посилює дію парціального тиску  $CO_2$  на корозію, крім того, що сама зміна концентрації кислот виявляє безпосередній вплив на швидкість корозії. Зв'язки між  $I$ , факторами  $x$  – парціальним тиском ( $P_{CO_2}$ ) і концентрацією кислот ( $C_1 - C_4$ ) є чіткими. Кожен з діючих факторів характеризується певною, властивою тільки йому імовірністю дії. Для відповідних температурних умов ці моделі мають такий вигляд:

T= 353K

$$I = 0.266 + 0.115 \cdot (95.7P_{CO_2} - 0.329P_{CO_2} \cdot C_1 + 0.015C_2 + 0.00001C_3 \cdot C_4 + 0.006C_4);$$

T=333K

$$I = 0.180 + 0.115 \cdot (115.9P_{CO_2} - 109P_{CO_2}^2 - 0.058C_1 + 0.00008C_2^2 + 0.0045C_4);$$

T=313K

$$I = 0.150 + 0.115 \cdot (5.155P_{CO_2} - 0.032C_1 + 0.040C_2 - 0.005C_3 + 0.0043C_4 + 187.1P_{CO_2}^2 - 0.814P_{CO_2} \cdot C_1 + 0.032P_{CO_2} \cdot C_2 - 0.34P_{CO_2} \cdot C_4 + 0.0001C_1^2 + 0.0005C_1 \cdot C_2 - 0.00003C_1 \cdot C_4 - 0.00028C_2^2);$$

T=303 K

$$I = 0.097 + 0.115 \cdot (19.7P_{CO_2} - 0.001C_1 + 0.001C_2 - 0.021P_{CO_2} \cdot C_2);$$

T=288K

$$I = 0.063 + 0.115 \cdot (15.1P_{CO_2} - 0.8P_{CO_2}^2 - 0.13 \cdot C_1 + 0.001C_2 + 0.11P_{CO_2} \cdot C_1 - 0.11P_{CO_2} \cdot C_2);$$

За їх допомогою, знаючи величини факторів впливу, можна заздалегідь оцінити виник-

Таблиця – Порівняння розрахункової величини проникності корозії з фактичною

№ п/п	Температура, К	$P_{CO_2}$ , МПа	Вміст органічних кислот, мг/л				Проникність корозії, мм/рік	
			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	фактич.	розрах.
1	353	0,54	80	130	20	15	4,58	4,81
2	333						3,43	3,35
3	313						2,95	3,05
4	303						1,22	1,16
5	288						0,55	0,53

нення та розвиток корозії у вказаних температурних умовах. Проведемо порівняння розрахункової величини проникності корозії з отриманою експериментальним шляхом. Для цього приймемо вміст органічних кислот і парціальної тиск  $\text{CO}_2$ , характерні для одного з родовищ Краснодарського краю (дані наведено в таблиці) [2].

Дані таблиці доводять задовільну збіжність фактичних і розрахункових результатів.

У кінці відзначимо, що такі ж розрахунки були проведені на основі конденсаційних вод Богородчанського підземного газосховища. Внаслідок невисокого вмісту в них органічних кислот величина проникності корозії не перевищувала 0,13 мм/рік, чим на практиці можна знехтувати.

### Висновки

1. Вуглекислотна корозія сталі 17Г1С значною мірою визначається дією мурашиної, оцтової, пропіонової та масляної кислот, що містяться у водному конденсаті.

2. Величини концентрації іонів йоду та бромиду (1...10 мг/л), які відповідають їх вмісту в конденсованих водах за відсутності кисню в агресивному середовищі, практично не активізують корозійний процес.

3. Запропоновано новий параметр для оцінки процесів корозії, що є певним характеристичним значенням концентрації карбонових кислот  $\text{C}^S$ , з досягненням якого відбувається різке зростання корозії сталі 17Г1С.

4. Показано, що підвищення концентрації карбонових кислот до певного рівня призводить до зниження темпу росту швидкості корозії та до її стабілізації.

5. Для відповідних температурних умов отримані статистичні моделі, які з точністю  $\pm 5\%$  дають змогу чисельно визначити вплив

міцності і герметичності обсадної чи насосно-компресорної колони, які застосовують для видобування нафти і газу, залежать від деформацій їх муфт і труб. Їх ділянки, описані в [1], пружно змінюють радіус під дією розподіленого контактного тиску при з'єднанні з натягом, а також під дією експлуатаційних тисків у свердловині.

Дії парціального тиску вуглекислого газу та концентрації карбонових кислот на корозійну проникність сталі 17Г1С.

### Література

1. Исследование водных конденсатов газоконденсатных месторождений Краснодарского края / К.С.Зарембо, М.Е.Легезин, З.П.Обухова, А.А.Кутовая // Газовая промышленность. – 1966. – №11. – С. 32-37.

2. Обухова З.П., Кутовая А.А., Ханларова А.Г. Установление потерь органических кислот в конденсационных водах по площади газоконденсатных залежей на примере Березанского месторождения Краснодарского края // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1970. – №12. – С. 21-25.

3. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. – 223 с.

4. Вплив параметрів перекачування сірководневих газів на корозійну тривкість трубої сталі / Є.І.Крижанівський, Ю.Д.Петрина, В.П.Рудко, О.О.Онищук, Д.Ю.Петрина // Машинознавство. – 2003. – №6 (72). – С. 24-26.

5. Марченко А.Ф. Почвенная коррозия трубопроводной стали и магистральных трубопроводов // Стр-во трубопроводов. – 1995. – №1. – С. 29-34.

6. Крамер Г. Математические методы статистики. – М.: Мир, 1975. – 246 с.

УДК 621.882:539.3

## КРАЙОВІ ВИГИНИ СТІНОК МУФТ І ТРУБ, З'ЄДНАНИХ З НАТЯГОМ

Т.М.Кулинин, І.І.Палійчук

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42102,  
e-mail: public@ifdtung.if.ua

Участки муфт и труб, соединенные с натяжением, получают осесимметричные изгибы стенок, которые не затухают на коротких участках. Эти изгибы определяются максимальным прогибом каждого из двух краев, пропорциональный разнице радиусов, распределенных давлений и жесткостей со смежным участком-опорой. Предложенная функция затухания позволяет рассчитать результирующий изгиб участка по двух краевых прогибах с учетом влияния дополнительных изгибов смежных и несмежных участков.

The sections of the cylindrical pipes and couplings get the axis-symmetrical curves of their walls by the screw with the strain. These walls curves are proportional to the difference of the radiuses, spreaded pressures, toughnesses at the adjacent prop-sections and do not die out lengthwise the short sections. The proposed fading function gives the possibility to calculate the result curves of the thinwalled cylinder after the maximum turn both of its edges considering the influences of the additional curves from the adjacent and unadjacent sections.