

Анализ потенциальных источников наводороживания трубопроводной стали действующих магистральных газопроводов

Бубенчиков Михаил Алексеевич, к.ф.-м.н., ведущий специалист Отдела инновационного развития и интеллектуальной собственности Производственно-технического управления ООО «Газпром трансгаз Томск»

КРН – комплексная проблема. Среди доминирующих факторов, необходимых для возникновения КРН, называют:

- 1) Статические – рост трещин под действием локальных НДС. Обсуждается локальная пластификация или наоборот охрупчивание вершины трещины.
- 2) Динамические – усталостная деградация стали. Обсуждается термодинамически невыгодное состояние структуры или перенасыщенного раствора, фазовые переходы, выход неметаллических включений на границы зерен, образование карбогидридных сегрегаций.
- 3) Химические – анодное растворение. Обсуждается вынос металла в электролит, повреждение пассивировочных слоев, связывание неметаллических включений.
- 4) Физико-химические – сорбция веществ из среды. Обсуждается захват и интерколяция веществ и их ионов по действием поверхностной энергии, электрофорез током КЗ, эффект Рибендера, водородное охрупчивание.

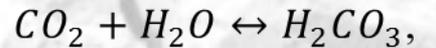
- Растворимость водорода в стали при н.у. практически равна нулю. Однако, при температурах литья или сварки она достигает 30 куб. см. на 100 гр. При охлаждении стали происходит резкое понижение растворимости Н, и он выделяется из раствора пустоты и дефектные места решетки.
- Абсорбированный сталью атомарный водород стремится выйти на поверхности раздела фаз – дислокации, вакансии, границы раздела зерен. Там он молекуляризуется с увеличением объёма, создавая давление, более 100 атм.
- Вызывает адсорбционное понижение прочности поверхности, изменяя ее энергию.
- Образует гидриды с неметаллическими включениями, выводя их из функционального состояния растворов замещения или внедрения.
- Образует гидридные и карбогидридные сегрегации в дислокациях или на границе зерен, снижая энергию их когезии, заставляя их объединяться с образованием дефектов.
- Изменяет упруго-пластичные свойства стали. Может происходить как снижение пластических свойств стали (охрупчивание), так и локальная пластификация (зародышей трещин).

Водород обладает огромной диффузионной подвижностью: при 300 К за 100 ч может пройти в феррите 20 мм, в то время как другие примеси внедрения (N, C) всего 10^{-6} мм, а атомы замещения останутся практически неподвижными.

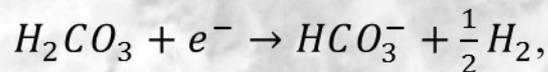
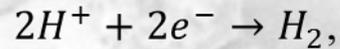
Коэффициент диффузии водорода при комнатной температуре в 10^{10} раз больше, чем для углерода, у которого он составляет всего 10-14 см²/с, что обусловлено малой величиной диффузионной энергии активации водорода (всего 0,05 эВ).

Потенциальные источники водорода на внешней стороне МГ

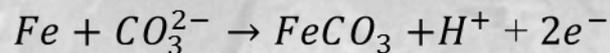
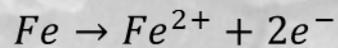
Поглощение CO_2 :



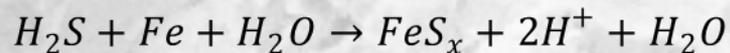
Катодная реакция



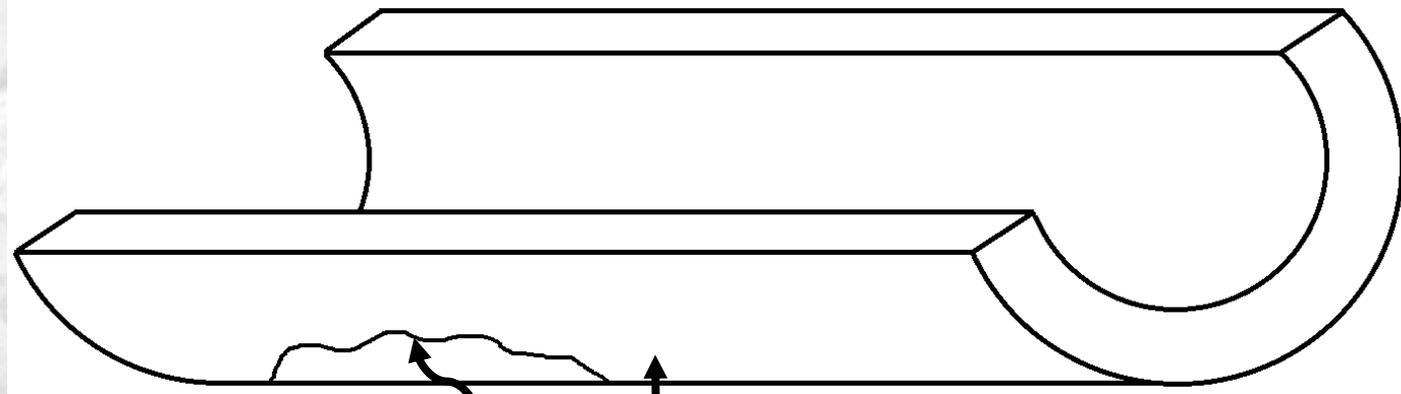
Анодная реакция



Сероводородная реакция:



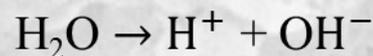
и пр.



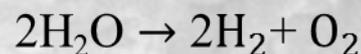
H^+

E - электрического поля
водородного потенциала стали
+ потенциала катодной защиты

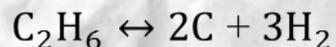
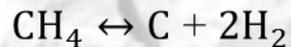
Реакции электролитической диссоциации



Электролиз воды, под действием тока КЗ

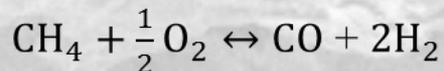
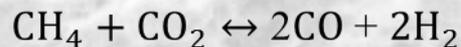


Диссоциация:



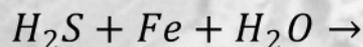
и др.

Конверсия



и др.

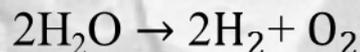
Сероводородная реакция:



Реакции электролитической диссоциации



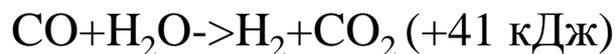
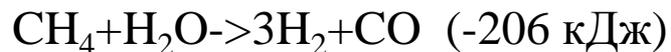
Электролиз воды, под действием тока КЗ



E - электрического поля
водородного потенциала стали
+ потенциала катодной защиты



Принято считать, что реакция $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ состоит из двух стадий:



Первая стадия сильно эндотермична и является определяющей. Определим изменение энергии Гиббса для первой стадии при температуре 40С и давлении 50 атм.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - 313 \Delta S_{298}^0 = 206130 - 313 * 214.12 = 136110 \text{ Дж} / \text{ моль}$$

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \Delta \nu RT \ln(p) = 136110 + 1 * 8.31 * 313 * \ln(50) = 140529 \text{ Дж} / \text{ моль}$$

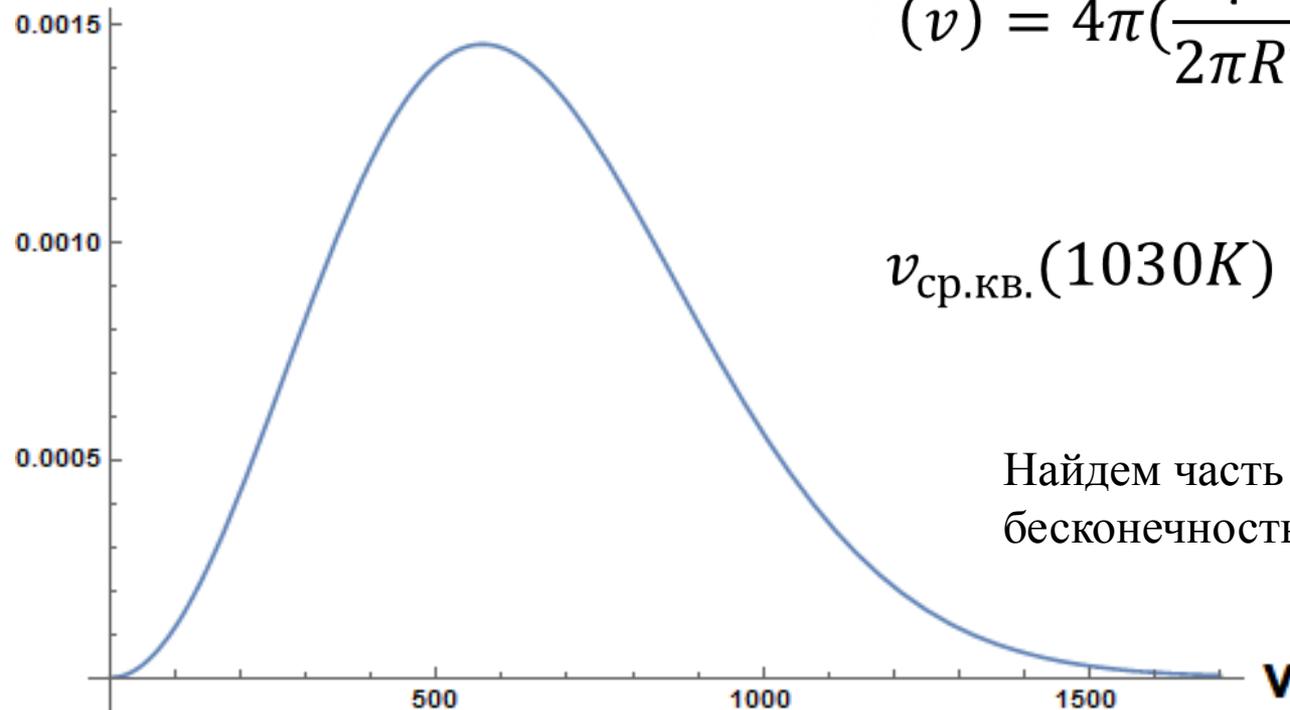
Следовательно, реакция при нормальных условиях проходить не будет, вернее скорость обратной реакции будет много больше скорости прямой.

Оценим температуру, при которой изменение энергии Гиббса будет равно нулю. Следовательно, выше этой температуры реакция будет сдвигаться вправо.

$$\Delta G_T^p = \Delta H_{298}^0 - T_p \Delta S_{298}^0 + \Delta \nu RT \ln(p) = 0 \quad T = \frac{\Delta H_{298}^0}{(\Delta S_{298}^0 - \Delta \nu R \ln(p))} = 1031 \text{ К}$$

В промышленности паровую конверсию, обычно проводят при температуре от 800С

$f(v)$



$$f(v) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \text{Exp} \left[-\frac{\mu v^2}{2RT} \right] v^2$$

$$v_{\text{ср.кв.}}(1030\text{K}) = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1266 \text{ м/с}$$

Найдем часть молекул в интервале 1266-бесконечность м/с

$$\frac{N_v}{N_{\text{общ}}} = \int_{1266}^{\infty} f(v) dv = 0.0112 \sim 1\%$$

Среднегодовые статистические данные по нитке газопровода Парабель - Кузбасс

ООО "Газпром трансгаз Томск"
Испытательная лаборатория № РОСС RU.0001.22Г А07

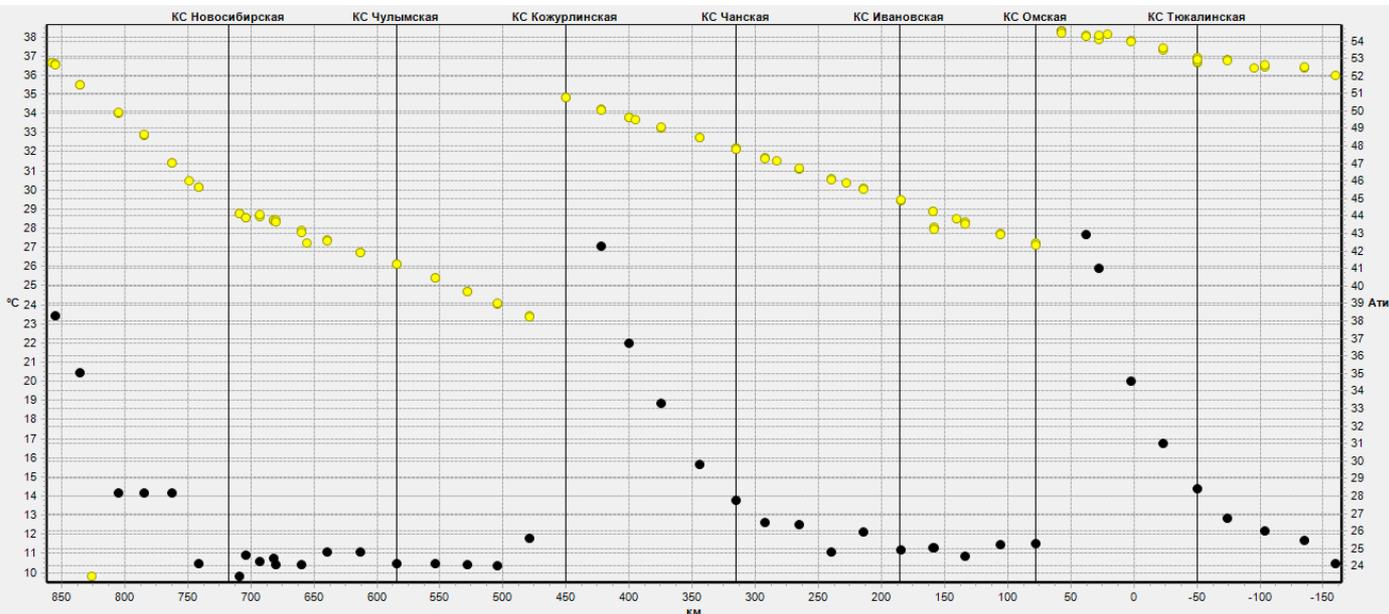
ООО "Газпром трансгаз Томск"
Испытательная лаборатория № РОСС RU.0001.22Г А07

Компонентный состав и ФХП газа за 2017 год

Компонентный состав и ФХП газа за 2017 год

Компонентный состав, молярная доля	ГРС г. Барабинск								Компонентный состав, молярная доля	ГРС-1А г. Омск							
	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август		январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август
Метан, % мол.	96,47	96,50	96,27	91,08	91,19	91,46	91,24	91,55	96,54	96,52	96,28	93,94	91,24	91,32	90,98	91,28	
Этан, % мол.	1,56	1,55	1,67	3,55	3,67	3,78	3,75	3,78	1,53	1,55	1,66	2,61	3,67	3,88	3,95	3,90	
Пропан, % мол.	0,393	0,373	0,369	1,74	1,65	1,54	1,77	1,52	0,389	0,379	0,379	0,97	1,67	1,57	1,72	1,59	
Изо-бутан, % мол.	0,068	0,069	0,062	0,356	0,330	0,263	0,270	0,250	0,068	0,069	0,057	0,169	0,320	0,286	0,299	0,277	
Н-бутан, % мол.	0,074	0,071	0,065	0,364	0,360	0,289	0,330	0,290	0,074	0,073	0,062	0,194	0,347	0,293	0,344	0,316	
Изо-пентан, % мол.	0,0173	0,0169	0,0167	0,075	0,078	0,067	0,073	0,065	0,0172	0,0174	0,0152	0,0381	0,073	0,066	0,073	0,069	
Н-пентан, % мол.	0,0124	0,0112	0,0119	0,056	0,062	0,054	0,062	0,056	0,0122	0,0121	0,0111	0,0296	0,053	0,052	0,059	0,057	
Сумма С6 и выше, % мол.	0,0098	0,0091	0,0111	0,0311	0,0348	0,0332	0,0396	0,0341	0,0113	0,0102	0,0095	0,0202	0,0308	0,0363	0,0354	0,0348	
Азот, % мол.	1,22	1,21	1,29	2,09	1,94	1,86	1,80	1,81	1,18	1,18	1,27	1,58	1,92	1,85	1,85	1,82	
Кислород, % мол.	0,0088	0,0086	0,0103	0,0077	0,0070	0,0071	0,0072	0,0077	0,0092	0,0100	0,0116	0,0093	0,0099	0,0064	0,0055	0,0080	
Диоксид углерода, % мол.	0,149	0,153	0,206	0,63	0,66	0,62	0,63	0,62	0,149	0,159	0,227	0,433	0,65	0,63	0,66	0,65	
Водород, % мол.	<0,001	<0,001	<0,001	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	
Гелий, % мол.	0,0183	0,0183	0,0183	0,0181	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	
Теплота сгорания низшая, МДж/м³	33,73	33,71	33,69	35,08	35,10	34,97	35,17	34,98	33,73	33,73	33,68	34,31	35,06	35,03	35,19	35,08	
Плотность расчетная, кг/м³	0,6932	0,6929	0,6943	0,7439	0,7428	0,7385	0,7423	0,7378	0,6926	0,6929	0,6943	0,7162	0,7421	0,7397	0,7440	0,7408	
Точка росы влаги, °С	-	-	-37,0	-34,9	-41,6	-43,7	-44,4	-43,6	-28,2	-29,0	-29,5	-26,0	-33,2	-30,6	-32,7	-31,2	
Массовая концентрация сероводорода, г/м³	0,0010	0,0010	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011	-	-	-	-	-	-	
Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м³	0,0011	0,0011	0,0010	0,0012	0,0012	0,0010	0,0012	0,0012	0,0063	0,0063	-	-	-	-	-	-	

В нулевом приближении были взяты среднегодовые параметры:
 Температура точки росы $\approx 19,6$ С.
 Температура газа ≈ 5 С.
 Давление ≈ 49 атм.
 Расход ≈ 292 млн. куб. м. в час.



Для сколь-нибудь значимого выхода продуктов конверсии, вероятность столкновения высокоэнергетических молекул метана и молекул воды не должна быть бесконечно малой.

Постулат №1. Будем считать, что имеет значение только факт столкновения высокоэнергетической молекулы со стенкой.

Постулат №2. Будем считать, что система адиабатически изолирована, и действует закон сохранения импульса, как и потенциал для каждой молекулы обрести его значение, достаточное для протекания реакции.

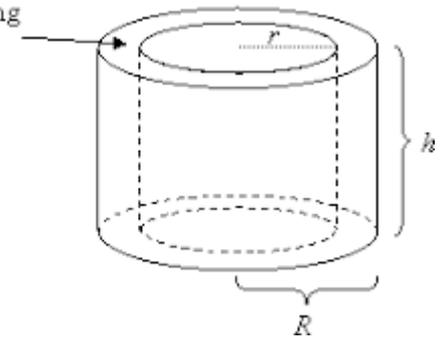
Постулат №3. Вероятность столкновения молекулы, обладающей высокой энергией с поверхностью $\iint_{-\infty}^{+\infty} kp(x, y, x, t) dt dV = 1$, так как считаем, что относительно длины свободного пробега молекулы (величина $\sim 10^{-7}$) и характерного времени (электрон-обменного взаимодействия $\sim 10^{-7}$) протяженность газотранспортной системы (> 1000 км), и время его эксплуатации (> 10 лет) представляют собой величину бесконечно большую.

Постулат №4. Адсорбция молекул воды поверхностью трубопровода является энергетически выгодной.

Верхняя оценка количества выделяемого водорода

Если точка росы транспортируемого газа = 19,5 С, то она дает удельную массу воды $m \approx 21 \text{ мг/м}^3$. При этом, со степенью конверсии 100%, при условии, что все молекулы воды и метана горячие, из 1 куб. м. газа можно было бы выделить $\approx 4,7 \text{ мг}$ водорода.

Area of this ring
 $= \pi R^2 - \pi r^2$



Рассмотрим приграничный к внутренней поверхности газопровода цилиндрический слой радиусом R (газопровода), длиной h и толщиной λ – равной длине свободного пробега молекул. Объем приграничного слоя примем $V = \pi R^2 h - \pi (R - \lambda)^2 h$.

Расчёты показывают, что с учетом постулата Максвелла о равновероятности движения молекул по всем направлениям, количество частиц, способных вступить в реакцию $\sim 10^{15}$, а их масса $\sim 10^{-11}$ кг. Таким образом, с учетом стехиометрии реакции, масса потенциально вырабатываемого водорода может достигать $\sim 10^{-12}$ кг в секунду.

За годы эксплуатации, интегральная масса выработанного водорода становится порядка $\sim 10^{-6}$ или 1 мг.



Спасибо за внимание!