

Stvaranje hidrata i njihov utjecaj na unutrašnju koroziju cjevovoda prirodnog plina

E.O. Obanijesu, V. Pareek, R. Gubner i M.O. Tade

PRETHODNO PRIOPĆENJE

Ova studija utvrđuje mogućnost da formiranje hidrata potakne unutarnju koroziju duž plinovoda. Utvrđene vrste korozije, a to su kavitacije, erozija i korozije uzrokovane kemijskim reakcijama, mogu pojedinačno ili zajednički potaknuti rupičastu koroziju i korozijsko raspucavanje uz naprezanje, što je također opasno za plinovod. Ove vrste korozije negativno utječu na ekonomiju, okoliš i ljude tako da gubitci u gospodarstvu dosežu 3 bilijuna US\$, ovisno o dužini cijevi, lokaciji, dubini mora, djelovanju valova, klimatskim uvjetima i političkoj situaciji.

Na kraju su predložene razne predvidive mjere kako bi se smanjilo stvaranje hidrata.

Ključne riječi: prirodni plin, cjevovod, stvaranje hidrata, unutrašnja korozija, ekonomija, okoliš

1. UVOD

Globalna potražnja i iskorištavanje prirodnog plina i njegovog glavnog sastojka (metana) su u porastu radi njegove široke dostupnosti i prihvatljivosti za okoliš u usporedbi s drugim fosilnim gorivima. Sastav mu varira od polja do polja i od regije do regije (Tablica 1). Plin se koristi u domaćinstvima i industriji. U domaćinstvima se koristi za grijanje zgrada i vode, kuhanje, sušenje i rasvjetu.^{10,33} Kućni uređaji koje pokreće plin uključuju peći, roštilje, kamine, grijače bazena i sauna, te ognjišta. Postoje i klima uređaji na prirodni plin, no nisu toliko rašireni kao oni na struju. U industriji, plin je glavni izvor u proizvodnji struje.^{67,73} Plin se, kao učinkovito i pogodno gorivo, koristi u razvijenim zemljama poput Australije, Kanade i većini europskih zemalja, u sektoru transporta za pogon automobila, kamiona i teških transportnih vozila^{35,19}, dok se trenutačno u avionskoj industriji provode istraživanja u cilju projektiranja zrakoplova koji bi za gorivo koristili prirodni plin.^{23,24,26} Također, plin igra važnu ulogu u tehnologiji električnih

centrala.^{46,59} Prirodni plin se koristi pri izradi antifrizna i plastike. Industrija prerade hrane koristi plin za pogon postrojenja, dok se za preradu otpada i preradu nafte također koristi prirodni plin. Plin je pogodan i za proizvodnju petrokemijskih proizvoda.

Plin je uvelike dostupan u svijetu. Ukupne svjetske rezerve i proizvodnja plina u 2000. bile su 150,19 bilijuna m³ a proizvedeno je 2,422 3 bilijuna m³.⁷⁵ Rusija, koja ima najveće rezerve nafte i plina u svijetu procijenjene na 11 milijardi m³ (69,1 milijardi bbl) nafte, odnosno 48,17 bilijuna m³ plina (što predstavlja 38% globalnih zaliha prirodnoga plina) je najveći proizvođač.²⁴ Potražnja u Americi, je samo u 2003., procijenjena na 786,32 milijardi m³ (27,8 bilijuna ft³).²⁷ Australске zalihe prirodnoga plina iznosile su 2,43 bilijuna m³ (86 bilijuna ft³),¹⁴ a potražnja za plinom u zemljama EU 15 je procijenjena na 420 - 650 milijardi m³ do 2010., odnosno 610 - 900 milijardi m³ do 2020. (Tablica 2). U SAD-u su 2007. kompanije koje upravljaju međunarodnim plinovodima, potrošačima u ime isporučivača

Tablica 1. Sastav prirodnog plina s različitim plinskih polja

Kemijski sastav	Molarni sastav										
	Utorogu Nigerija	Kokori Nigerija	Burgan Kuvajt	Kirkuk Irak	Uthmaniyah Saudijska Arabija	Hassi R'mel Alžir	Ekofisk Norveška	Kapuni Novi Zeland	Uch Pakistan	Lacq Francuska	Groningen Nizozemska
Metan	90,19	68,42	74,3	56,9	55,5	83,7	83,3	45,6	27,3	69,0	81,3
Etan	6,94	7,65	14,0	21,2	18,0	6,8	8,5	5,8	0,7	3,0	2,9
Propan	2,09	11,27	5,8	6,0	9,8	2,1	3,4	2,9	0,3	0,9	0,4
Butan	0,775	8,42	2,0	3,7	4,5	0,8	1,5	1,1	0,3	1,0	0,1
C ₅₊	0,012	2,67	0,9	1,6	1,6	0,4	1,0	0,8	-	-	0,1
Dušik	-	0,16	2,9	-	0,2	5,8	0,3	-	25,2	1,5	14,31
Sumporovodik	-	-	0,1	3,5	1,5	-	-	-	-	15,3	-
Ugljični dioksid	-	1,02	-	7,1	8,9	0,2	2,0	43,8	46,2	9,3	0,9

	1999	2010	2020
EU 15 ^a	386	500	597
EU 30 ^a	462	642	777
EU 15 ^b	386	420 - 650	533-650
EU 30 ^c		580 - 690	610-900

Izvori: ^a OME (2002); ^b IEA (2001); ^c Stern (2001)

Oznake:

EU 15 = Austrija, Francuska Belgija, Grčka, Njemačka, Italija, Luksemburg, Nizozemska, Portugal, Španjolska, Irska, Ujedinjeno Kraljevstvo, Danska, Švedska, Finska.

EU 30 = EU 15 + Turska, Bugarska, Grčka, Rumunjska, Češka, Mađarska, Poljska, Slovačka, Slovenija, Estonija, Latvija, Litva, Norveška, Švicarska.

oca⁶¹, transportirale više od 1,02 bilijuna m³ prirodnoga plina (Railroad Commission of Texas, 2008) dok je 2009. ukupni kapacitet u zemlji bio oko 5,18 milijardi m³ (183 milijardi ft³). Dvije trećine od "donjih 48" država, gotovo u potpunosti ovisi o sustavu međudržavnih cjevovoda za snabdijevanje prirodnim plinom.¹⁸

Radi rastuće potražnje u svijetu, na kopnu i moru gradi se nekoliko međudržavnih i prekograničnih mreža cjevovoda prirodnog plina, od kojih svaka može transportirati milijune i milijarde m³/dan s troškovima izgradnje koji iznose nekoliko milijuna ili milijardi \$US (Tablice 3 i 4). Nigerija trenutačno gradi cjevovod u vrijednosti 550 milijuna US\$, od čega je 617 km na moru i 57 km na kopnu, za transport 11,3 milijardi m³/d (399,8 milijardi ft³/d) prirodnoga plina za opskrbu elektrana i industrijskih potrošača i grijanje u Gani, Beninu i Togu (Slika 1) za grijanje i industriju dok je Australija također uključena u projekt "Gorgon," koji je u tijeku, u vrijednosti od preko 50 milijardi US\$.⁵⁹

1.1 Proizvodnja i transport prirodnoga plina

Prirodni plin postoji u ležištu kao slobodni plin, naftni plin (ili otopina) ili plinska kapa. Slobodni plin je onaj koji nema kontakta s naftom, naftni plin nastaje otapanjem plina u nafti pri ležišnim uvjetima, dok je plinska kapa plin koji prekriva naftnu fazu ležišta. Od te tri skupine, slobodni plin predstavlja 72% raspoloživih globalnih rezervi, dok udio naftnog plina iznosi 8,5% i plinske kape 9,5%.⁷⁶ Plin je smješten tisućama metara pod zemljom sa slojnim tlakom u porama stijene između 10 MPa/km u hidrostatickom režimu (podržavajući težinu prekrivajućeg stupca fluida) do 25 MPa/km u geostatickom režimu (podržavajući cijelu ili samo dio težine stupca pokrovne stijene).⁶⁴ Molarna masa i gustoća plina, kod standardne temperature i tlaka, je 19,5 g i 0,862 kg/m³ a tablica 5 prikazuje njegova termodinamička svojstva kod normalne temperature i tlaka.

Osim metana, prirodni plin iz ležišta sadrži i druge ugljikovodike kao što su etan, pentan, butan i teže ugljikovodike u manjim koncentracijama. Isto tako može sadržati vodu, ugljični dioksid, kao i dušik, helij, vodik ili argon i povremeno metalne zagađivače kao što su živa i arsen. Ovaj stlačivi ugljikovodik je u ležištu otkriven pomoću senzora, kao što su geofoni za ležišta na kopnu

ili hidrofona za odobalna ležišta a na osnovu analize refleksa seizmičkih valova emitiranih s površine na granici dva sloja različitih akustičnih impedanci.

Kod kopnenih ležišta refleksi se stvaraju korištenjem eksploziva, dok se za odobalna ležišta koriste zračni topovi koji u vodu ispaljuju komprimirani zrak. Isto tako se koriste parni topovi ili pak se električnim pražnjenjem u more emitiraju zračni valovi. Na taj se način odašilju tlačni (*p*) ili transversalni (*s*) valovi koji prenose refleksne različitih brzina. Refleksi valova na diskontinuitetu akustičnih impedanci koriste se za dobivanje slike strukture geološkog sloja. Nakon toga se otkriveni ugljikovodici proizvode korištenjem tehnike rotacionog bušenja. Bušotina se oprema za proizvodnju nakon snimanja karotažnih dijagrama kako bi se odredile karakteristike formacije i fluida u ležištu.

Brtvenica za cijevi i neke sigurnosne naprave (olujna sapnica na dnu bušotine ili podpovršinski sigurnosni ventil koji se nalazi blizu površine a kontroliran je s površine) se tada postavljaju a prije postavljanja erupcijskog uređaja. Na koncu se spajaju cjevovodi za transport plina s polja, na velike udaljenosti do separatora mjerne stanice gdje se vrše različite separatorne operacije na osnovu sastava plina, nakon čega se različiti proizvodi transportiraju drugim mrežama plinovoda do krajnjih potrošača. Odobalne plinske bušotine pokreću se s različitih dubina ovisno o dubini mora. Dubine su obično klasificirane kao duboko ili plitko more. Dok je Sangachal plinovod, položen pomoću barže za polaganje cjevovoda, na dubinu mora od 200 m, dubina šest plinskih bušotina East Azeri⁵ je u rasponu od 4 000 m (13 123 ft) do 5 300 m (17 388 ft), dok je planirana dubina bušotine Shah Deniz 6 285 m (20 620 ft).

1.2 Transport prirodnog plina i stvaranje hidrata

Različite mogućnosti transporta prirodnog plina od mjesta preuzimanja uključuju transport dugačkim cjevovodima, ukapljeni prirodni plin (LNG), komprimirani prirodni plin (CNG) s tlakom između 207 i 248 bara (3 000 i 3 600 psi) i metanol.³⁰ Od navedenih mogućnosti uobičajeno je samo korištenje dugačkih cjevovoda i LNG-a. Jedinična cijena transporta cjevovodom je povoljnija od cijene LNG-a zbog visoke cijene hlađenja i ukapljivanja isparivanih tekućina i vrlo rizičnog visokog tlaka za LNG. Jedinične cijene transporta za metanol i CNG slične su onima za plinovode ali u sadašnjosti su one uglavnom teoretske.

Komponente sirovog prirodnog plina, kao što su niskoparafinski dijelovi homologne serije (C₁ - i-C₄) u kombinaciji s nepoželjnim komponentama plina, kao što su dušik (N₂), ugljični dioksid (CO₂), sumporovodik (H₂S) i vodena para, stvaraju plinske hidrate za vrijeme transporta plina što na kraju dovodi do začepjenja cjevovoda. Hidrati plina su čvrsta tvar; kristalne rešetke oblika leda nastale fizičkom kombinacijom molekula vode i određenih malih molekula u fluidu ugljikovodika, kao što su metan, etan, propan i tih neželjenih komponenata⁶, kod visokog tlaka i niske temperature.^{26,15,42} Kristalna rešetka hidrata sastoji se od 90% vode i 10% ostalih sastojaka.¹ Čvrsta struktura (Slika 2.)

se sastoji od molekula plinova malog promjera molekula uhvaćenih u mikro šupljinama kristalne rešetke stvorene od vode. Čvrsti hidrat se može formirati kod visokog tlaka i niskih temperatura (čak iznad normalne točke otapljanja leda) zbog slabih Van der Waalsovih sila i svojstva vezanja vode od strane hidrata.³¹ Konkretno, kod 1 MPa (145 psi), etan može stvoriti plinske hidrate na temperaturi ispod 4 °C (39 °F), dok kod 3 MPa (435 psi) može formirati hidrat na temperaturi ispod 14 °C (57 °F).⁷¹ Podmorski plinovodi često imaju termodinamičke uvjete koji su pogodni za takvo formiranje hidrata.^{54,43} Nastali hidrati mogu začepiti cjevovode, podmorske prijenosne uređaje a u slučaju pritjecanja plina u bušotinu tijekom bušenja, hidrat se može stvoriti u koloni uronjene stojke, protuerupcijskom uređaju i vodu za prigušivanje. Posljedica je djelomično ili potpuno začepljenje unutarnjeg dijela cjevovoda, koje, ako se ne ukloni brzo, uzrokuje nastajanje visokog tlaka unutar cijevi i mogući kolaps, uzrokujući ozbiljan rizik po sigurnost osoblja i opreme.

Prekinuti cjevovod ispušta sadržani fluid u neposredni okoliš, što ima za posljedicu različite probleme degradacije okoliša. Propust da se odmah ukloni začepljenje može također dovesti do različitih teškoća i izazova kod određivanja parametara bušenja, proizvodnje, kontrole tlaka u bušotini i stojke.^{17,9}

Što se tiče troškova, problemi koje izazivaju plinski hidrati koštaju naftnu industriju milijarde dolara godišnje i dovode do različitih gubitaka, između ostalih i vremena proizvodnje. Stvaranje hidrata duž plinovoda prepoznato je kao ozbiljna prijetnja opstanku industrije nafte i plina. Naslaga hidrata je jedan od najizazovnijih aspekata u studiji "flow assurance" (višefazni transport, koji obuhvaća prijenos ugljikovodika istim cjevovodom od ležišta do procesnog postrojenja). Troškovi ublažavanja ovog problema za industriju iznose milijarde dolara godišnje bez trajnog rješenja. Godišnje, značajni operativni troškovi koji iznose stotine milijuna US\$, uloženi su u sprječavanje nastajanja hidrata, od čega se pola potroši na sprječavanje dok se kod operacija na moru dodatno troši približno US\$1 milijun/milji na izolaciju podmorskih cjevovoda kako bi se spriječilo djelovanje hidrata.³²

Sve raspoložive studije o formiranju hidrata usredotočene su uglavnom na njegovo svojstvo začepijavanja cjevovoda bez razmatranja njegovih svojstava poticanja korozije, što umanjuje veličinu problema po industriju i zato je važna ova studija. Ovaj članak opisuje mogućnost da stvaranje hidrata duž plinovoda dovede do nastanka korozije, zatim vrste i mehanizme korozije koje mogu biti potaknute, posljedice nastale korozije, potrebu i načine sprječavanja tih korozija pomoću sprječavanja ili odgovarajućeg upravljanja hidratom od faze nastajanja do transporta. Ovaj rad je važan jer omogućuje prevladavanje jaza u znanju, otvaranjem novih područja istraživačkog interesa s osvrtom na probleme hidrata u industriji prirodnog plina. Očekuje se da će ovo novo područje istraživanja privući više studija koje će pomoći smanjenju razaranja izazvanih hidratima.

1. NASLAGE HIDRATA KAO POKRETAČI UNUTARNJE KOROZIJE PLINOVODA

Hidrati lako mogu utjecati na različite vrste unutarnje korozije plinovoda, što je dugotrajan problem, kroz fizičke i kemijske procese temeljene na obimu hidrata, fazi i trajanju kontakta koji je potreban kako bi se istrošila zaštitna presvlaka cjevovoda.⁵² Nastali H₂S, CO₂ i Cl⁻, koji su komponente hidrata, su kiseli plinovi koji ubrzavaju koroziju unutrašnjosti plinovoda.^{49,51} Metan, glavni sastojak prirodnog plina, koji je redukcijsko sredstvo također potpomaže koroziju metala.^{80,46} Voda je također poznati korozivni agens.³⁹

U svakoj fazi procesa nastajanja hidrata, djeluje interakcija i reakcija između sastava hidrata i cjevovoda i s vremenom potiče unutarnju koroziju. Osim što će izazvati pucanje cijevi, korozija će nadalje dovesti do postupne razgradnje materijala i propadanja cjelovitosti cjevovoda. Tijekom vremena (nakon rješavanja problema formiranja), cjevovod počinje propuštati i/ili nastaje pukotina punog presjeka (FBR).

Ovo će, osim gospodarskih posljedica, stvoriti ekološke i političke posljedice i dovesti do potpune zamjene cijevi s dodatnim troškovima proizvodnje. Nastala korozija na kraju ugrožava cjelovitost cijevi s troškovima izmjene koji mogu iznositi i do 3 milijuna US\$.²⁰

2.1 Pokretanje korozije putem fizičkih procesa

Tipovi korozije koji mogu biti pokrenuti fizičkim načinom uključuju kavitaciju, eroziju, točkastu koroziju, galvansku koroziju i korozijsko raspucavanje uz naprezanje.⁵² U različitim fazama formiranja, fluid prelazi iz tekućeg u polukruto a onda do krutog stanja. Tijekom svakog od ovih stanja kontinuirana interakcija između faze hidrata i stjenke cijevi inicira određeni tip korozije opisan u nastavku.

2.1.1 Kavitacijska korozija

U fazi formiranja, prva faza je polukruto stanje s blokovima hidrata koji unutar šupljina sadrže tekućinu. U toj se fazi mogu lako prekinuti kod jakog sraza s površinom. Kavitacijska korozija (Sl. 3) je uzrokovana raspadanjem mjehurića nastalih u području niskog tlaka u transportiranom fluidu.⁶³ Kod fluida, koji se kreće velikom brzinom doći će do pada tlaka na točki diskontinuiteta u pravca toka, posebno na spojevima i okukama. To dovodi do stvaranja mjehurića plina ili pare (kratkotrajne praznine i mjehurići vakuuma) u struji, koji implodiraju prilikom udara u površinu metala i stvaraju udarne valove dovoljno jake da uklone zaštitni film. Na toj mehanički oštećenoj površini, korozija je nakon toga jako ubrzana zbog reakcije između "gole" površine cijevi i kiselog sadržaja fluida.

2.1.2 Erozijska korozija

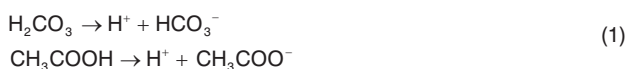
S vremenom hidrati se postepeno mijenjaju iz polukrutih blokova u očvrstnule blokove ali još se uvijek kreću kao krhotine. Dok putuju velikom brzinom te krhotine bombardiraju unutrašnju stjenku cijevi i uzrokuju eroziju. Erozijska je razaranja metala abrazijom ili trošenjem, uzrokovano relativnim gibanjem/protokom

tekućine ili plina (s ili bez lebdećih čvrstih čestica u cijevi) uz površinu metala. Da bi se pojavila erozijska korozija mora postojati konstantno bombardiranje čestica po površini stjenke cijevi.⁶³ To postupno uklanja zaštitni film ili oksid metala s površine metala pa je na taj način površina izložena eroziji-koroziji zbog svojstava fluida (Sl. 4). Čimbenici kao što su vrtloženje, kavitacija, sudaranje ili galvanski efekti mogu pojačati napad erozijske korozije, koji na kraju dovodi do brzog pucanja cjevovoda.

U kasnijoj fazi krhotine hidrata se počinju aglomerirati pa formiraju veće blokove kojima će biti potrebno više energije za transport duž površine stjenke cijevi. To gibanje izazvat će relativno gibanje između stjenke cijevi i bloka hidrata kako bi pokrenuli koroziju velikih razmjera.

2.2 Pokretanje korozije kemijskim / elektrokemijskim procesima

Transportirani prirodni plin sadrži CO₂ i/ili H₂S iz sastavnih dijelova plina, ione klorida (Cl⁻) koji potiču iz slojne vode i ponekad octenu kiselinu (CH₃COOH). Ti plinovi stupaju u reakciju s raspoloživom vodom tijekom formiranja hidrata i proizvode kiseline koje s vremenom disociraju i pojedinačno stvaraju produkte korozivne elektrolize (jedn.1):



Tijekom procesa skrućivanja hidrata, ili kada se skrućeni hidrat topi (tijekom uklanjanja hidrata), dolazi do interakcije između komponenti iz jednadžbe (1) i unutarnje površine cijevi. Kako su te komponente po prirodi korozivne, korozivne reakcije će s vremenom napredovati posredstvom elektrokemijskih reakcija i proizvesti galvansku i elektrolitsku koroziju. Brzina korozije je funkcija vremena, sastava hidrata, pH i ostalih termodinamičkih svojstava kao što su temperatura, tlak, isparljivost plina itd.⁵¹ Do procesa redukcije oksidacije (redoks) dolazi u elektrokemijskim korozijama s oksidacijom na anodi dok se redukcija događa na katodi. Međutim, spontane reakcije se pojavljuju u galvanskim (Voltinim) ćelijama (Sl. 5), dok se nespontane reakcije javljaju u elektrolitičkim ćelijama.

Anoda elektrolitičke ćelije je pozitivna (katoda je negativna), stoga anoda privlači anione iz otopine (jednadžbe 2 i 3). Međutim, anoda galvanske ćelije je negativno nabijena, budući da je spontana oksidacija na anodi izvor elektrona ćelije ili negativni naboj. Katoda galvanske ćelije je njezin pozitivan izvod.



3. POSLJEDICE NASTALIH KOROZIJA

Iako je utvrđeno da je stvaranje hidrata problem za industriju nafte i plina^{62,74}, posljedice korozije su veće jer, osim što može izazvati kolaps sustava cjevovoda kao i hidrati^{21,47,48}, korozija je predodređena da uništava

cjelovitost cijevi i dovodi do potrebe njezine cjelokupne zamjene.^{66,2}

Osim što svaka od ovih vrsta korozije može uzrokovati kolaps cjevovoda, one mogu pojedinačno ili zajedno, dovesti do točkaste korozije ili do korozivnog raspucavanja uz naprežanje (SCC) i tako djelomično ili potpuno razoriti sustav. Općenito, nastale posljedice mogu se klasificirati kao ekonomske, ekološke te posljedice po ljude.

Ekonomske posljedice takve nesreće uključuju trošak gubitka proizvoda, troškove štete na općoj, privatnoj i imovini operatora te troškove čišćenja/sanacije.⁶¹ Kod rangiranja važnosti kvarova cjevovoda troškovi se često svrstavaju među najvažnije kategorije. Dvije od šest kategorija uvrštenih u "skalu težine" odnose se na trošak gubitka proizvodnje i trošak čišćenja okoliša.⁵⁵

Iako troškovi za sprječavanje nastajanja hidrata u plinskoj industriji iznose oko 1 milijun US\$ po milji³², u slučaju eventualnog puknuća cjevovoda industrija je opterećena dodatnim troškovima varenja, gubitka proizvodnje i gubitaka vremena proizvodnje. Međutim, korozija predstavlja gori scenarij. Osim što izaziva pucanje cjevovoda kao i kod hidrata, korozija dovodi do postupnog propadanja materijala i narušavanja cjelovitosti cijevi. Tijekom vremena (nakon rješavanja problema formiranja), cjevovod počinje propuštati i/ili može doći do pukotine punog presjeka (FBR) i potpune zamjene cijevi s dodatnim troškovima proizvodnje. Fingerhurt i Westlake (2000) su izvijestili da je samo u Sjevernoj Americi (što obuhvaća SAD i Kanadu) ukupna duljina plinovoda pod visokim tlakom veća od 480 000 km. Troškovi gubitka zbog prekida cjevovoda tako velikog promjera mogu biti u visini US\$500 000 do US\$1 000 000 po danu.²⁰ Takav gubitak može se uzeti i za lomove izazvane hidratom i za lomove zbog korozije. Međutim, u slučaju korozije biti će potrebni dodatni troškovi zamjenske nabavne vrijednosti kapitalne imovine. Procjenu je moguće napraviti primjenjujući prosječni trošak, kao što je iznio Parker (2004)⁵⁷, gdje je naznačeno da svaki cjevovod od 91 cm (36 in.) i 106 cm (42 in.) ima zamjensku kapitalnu vrijednost od oko 1 767 710 US\$ odnosno 1 977 644 US\$ po milji s troškovima raspodijeljenim na materijal 26%, rad 45%, pravo služnosti 22% i razno 7%. Pojam razno obuhvaća troškove snimanja, inženjeringa, nadzora, nepredviđenih izdataka, naknada, režijskih troškova i upisne takse. Ukupna procjena bazirana je na ukupnih 305 438 km (190 899 milja) cjevovoda prirodnog plina u SAD. S takvom procjenom zamjena ove duljine plinovoda uzrokovane korozijom, koštati će industriju nafte i plina SAD-a i Kanade između US\$337 do US\$378 milijardi odnosno US\$193 do US\$216 milijardi. U ovu procjenu nisu uključena druga razmatranja kao što su lokacija, klimatski uvjeti i politička situacija kao i posebni zahtjevi koji se tiču radova na moru, kao što su između ostalog barža za polaganje cjevovoda, dubina mora i djelovanje valova. Zapravo, Fingerhurt i Westlake (2000)²⁰ navode da su ukupni troškovi zamjene svih cjevovoda u Sjevernoj Americi veći od 3 bilijuna US\$.

Utvrđeno je da je korozija izazvala 57% lomova cjevovoda nafte i plina u Kanadi¹² i 31,97%, odnosno 18,75% nesreća na cjevovodima tekućih i plinovitih

ugljikovodika u SAD. U izvješću o ekonomskim posljedicama korozije po ekonomiju SAD-a navodi se da korozija metala i legura koštaju kompanije i potrošače SAD-a približno 300 milijardi US\$ na godinu a oko 1% od toga dolazi iz industrije cjevovoda.⁷ Problem korozije metala je značajan s ekonomskog stanovišta, procijenjeno je da se približno 5% dohotka jedne industrijalizirane zemlje utroši na koroziju, održavanje ili zamjenu izgubljene proizvodnje.⁷⁹

Osim troškova koje zadaju industriji, kvarovi cjevovoda uzrokuju istjecanje fluida u neposredan okoliš. To može dovesti do disperzije, eksplozije, požara i ljudskih žrtava, kao i do uništenja vegetacije u slučaju kopnenih cjevovoda⁶⁸ ili formiranja hidrata u moru, razlaganja sastavnih dijelova, gubitka ljudskih života i stoke, klimatske promjene kao i mogućnost zapaljenja u slučaju kvara na moru.⁵¹

Isto tako eksplozija cjevovoda ugrožava živote ljudi pa su takve nesreće u prošlosti imale za posljedicu ljudske žrtve. Primjer za to je katastrofa Piper Alpha u Sjevernom moru 6. srpnja 1988., koji je jasno pokazao posljedice takvog kvara, kada je poginulo je 165 od 226 osoba, od čega većina (109) zbog udisanja dima. Naknadno je procijenjeno da je energija oslobođena tijekom te tragedije bila jednaka 1/5 utroška energije u Ujedinjenom Kraljevstvu u to vrijeme.

Lom cjevovoda 26. prosinca 2006. u Lagosu, Nigeriji imao je za posljedicu 500 ljudi izgorjelih u požaru (Sl.6). Plinovi iz vatre uzrokovane takvim nesrećama, koji se šire u zraku mogu biti kancerogeni a isto tako mogu imati druge izravne i neizravne posljedice po ljudsko zdravlje.

4. PREVENCIJA KAO PRAVILAN PROGRAM UPRAVLJANJA

Plinski hidrati su za pronalaženje dugo vremena bili neuhvatljiva i zbunjujuća vrsta ležišta ugljikovodika i mnoge su zemlje, uključujući između ostalih Japan, SAD, Indiju, Kinu i Koreju, napravile istraživanja u cilju ispitivanja tog fenomena. Postojeće studije uključuju literaturu, laboratorijska ispitivanja i modeliranje. Bilo bi isplativo pojačati istraživanja kako bi se otkrilo više svojstava naslaga hidrata i načini sprječavanja njihovog pojavljivanja ili njihovog neposrednog uklanjanja dužinom cijevi u slučaju njihovog formiranja pošto su posljedice katastrofalne. Sredstva treba usredotočiti na uklanjanje hidrata smještenih nekoliko kilometara od obale. Generalne jednadžbe višefaznog strujanja (uključujući jednadžbu kontinuiteta i jednadžbu očuvanja količine gibanja), jednadžbe temperaturnog polja u prostoru iza zaštitnih cijevi i bušaće šipke te jednadžba termodinamike nastajanja hidrata moraju se utvrditi na temelju karakteristika radnog područja.⁷⁸

Iako je industrija projektirala cjevovode za rad van uvjeta u kojima se formiraju hidrati i to ili dodavanjem inhibitora ili dehidracijom plinske/kondenzatne kapljevine, te su tehnike učinkovite i ekonomične samo za cijevi na kopnu, dok su pravi izazov odobalni cjevovodi posebno u dubokom i hladnom moru.

Industrija nafte trenutno poduzima različite mjere kako bi spriječila blokiranje sustava cjevovoda uzroko-

vano hidratima. To uključuje održavanje temperature i tlaka van uvjeta pogodnih za njihovo stvaranje i uvođenjem antifriza kao što su metanol, etanol, antifriz proteini tip-1 (AFP)¹⁴ i monoetilen glikol (MEG).⁴⁰ Slika 7 prikazuje tehniku primjene monoetilen glikola, kod koje se plin iz bušotine šalje u postrojenje za obradu na platformi. Monoetilen glikol se uvodi u plin kao antifriz i s plinom putuje kroz sustav cjevovoda kako bi promijenio njegovu toplinsku energiju putem prijenosa topline i tako spriječio njegovo smrzavanje.^{34,8} Nakon toga se prirodni plin odvađa a MEG se reciklira natrag u sustav. Međutim kontinuirano uvođenje antifrizna nije isplativo zbog troška stope dnevne potražnje, rizika rukovanja i nemogućnosti potpunog povrata iz sustava cijevi za vrijeme i poslije transporta fluida. Isto tako, održavanje temperature i tlaka van uvjeta formiranja može također biti preskupo jer zahtijeva poseban projekt sustava cjevovoda izoliranog ili zaštićenog plaštom.

Provedena su neka laboratorijska istraživanja o korištenju inhibitora. To je dovelo do razvoja inhibitora malih doza (LDHI) kao kontrolne tehnologije a isplativije od metanola i glikola.^{41,44,71} Međutim, trebalo bi provesti daljnje studije za otkrivanje i uvođenje inhibitora koji bi odložili ili spriječili nagomilavanje čestica hidrata u sustavu cjevovoda. Takvih inhibitora bi trebalo biti u vrlo malim dozama (najviše oko 2% omjera mase).

Najveći napredak u istraživanju formiranja hidrata postignut je u termodinamičkom modeliranju s tim da je do sada je vrlo malo učinjeno na kinetici procesa. Više studija bi se trebalo usredotočiti na ovo područje istraživanja. Nukleaciju i procese rasta trebalo bi proučiti s jasnim razumijevanjem stope rasta i vremenom početka. Od nekoliko studija o rastu kinetike, većina se odnosi na modeliranje mjerenjem stope potrošnje plina tijekom formiranja hidrata u grupama reaktorskih miješalica. Međutim, studije bi više trebalo usmjeriti na laboratorijska istraživanja kako bi se u potpunosti mogla cijeniti kinetika formiranja hidrata. To će omogućiti studiju stvarnih situacija kako bi se ponudila kvalitetna rješenja.

Osim toga, miješanje potiče formiranje hidrata.³¹ Kod početnih uvjeta bilo kojeg sustava, uvijek postoji miješanje, prije postizanja stacionarnog stanja. Zbog toga svu pažnju treba posvetiti kako bi se izbjegao još jedan prekid rada nakon početka protjecanja. Ovo se može postići sprječavanjem nagomilavanja (aglomeriranja) klarata (plinskih hidrata) korištenjem antiaglomerata. Antiaglomerati će raspršiti hidrate u fazu kondenzata i tako spriječiti formiranje hidratnog čepa. Na tom se području odvijaju neke korisne studije. Dok su Hou et al (2001)²⁸ koristili uređaje visokog tlaka kako bi proučavali učinkovitost komercijalno dostupnih surfaktanta i sintetiziranih antiaglomerata na temelju njihovog hidrofilno-lipofilnog faktora, Kelland et al (2006b)³⁷ su razvili nove vrste antiaglomerata primjenom zwitterionskih surfaktanata. Oni su predložili 3-[N,N-dibutyl-N-(2-(3-carboxy-pentadecenoyloxy)propyl)] amonij propaonat kao vrlo dobar antiaglomerat, jer potiče djelovanje na temperaturi između 13,4 °C (56.1 °F) i 15,9 °C (60.6 OF). Isto tako je dan izvještaj da 3-[N,N-dibutyl-N-(2-hydroxypropyl)amonij] propanoate

ima odlično sinergističko djelovanje na polyvinylcaprolactam KHIs. Druge studije s tog područja napravili su Kelland et al³⁷, Kelland et al³⁸ i Villano i Kelland.⁷⁷ Preporučuje se da stručnjaci provedu dodatne studije na tom području.

Na kraju, ako se njima pravilno rukovodi, plinski hidrati mogu biti bolja opcija transporta prirodnog plina u dugačkim cjevovodima pošto će korozivni plinovi biti uhvaćeni unutar "zaleđenih kocki" pa je rizik od korozije cjevovoda smanjen. Međutim, potrebne su opsežne studije kako bi se pronašao najbolji način transporta hidrata (možda u obliku komadića) kako bi ostali fluidizirani. Isto tako, trebalo bi ozbiljno razmotriti mogućnost smanjivanja erozije i kavitacijske korozije za taj način transporta. Dušik, koji je prisutan u plinu, može biti problematičan pa je isto tako potrebno provesti studij i na tom polju. Isto tako, dušik je teško topiv u vodi a topivost čak i pada s rastom temperature (Sl. 8). Na temperaturi mora od 4 °C (39,2 °F) dušik u prirodnom plinu može biti djelomično ili potpuno rastvoren (na oko 0.027 g plina/kg vode, Sl. 8) u slojnoj vodi, koja se transportira s prirodnim plinom u cjevovodu. Međutim, postoji izrazita sklonost da prirodni plin bude aktivno

uvučen u formaciju strukture II hidrata⁷⁰, stoga treba provesti opsežne studije o tome kako na najbolji način ukloniti dušik prije te formacije.

5. ZAKLJUČAK

U svijetu je pažnja uvijek bila usredotočena na uklanjanje hidrata nakon njegovog formiranja s mnogo spoznaja o njegovim osobinama i svojstvu da dovede do puknuća servisnih cijevi ali ne i na njegova svojstva pokretanja korozije koja je za industriju veći problem. Ovim člankom je omogućeno da se ustanove takve praznine u znanju. Studija omogućuje predviđanje različitih vrsta korozije koje mogu biti potaknute tijekom procesa, vjerojatnom točkom iniciranja i uključenim procesima. Spomenute su posljedice nastale korozije, koje se odnose na gospodarstvo, okoliš i ljude a razmotreni su i različiti načini prevencije nastajanja hidrata i mogućnosti upravljanja, kako bi se spriječila posljedična korozija.

Kako su sve preporuke preventivne a ne korektivne naravi potrebno je provesti više istražnih aktivnosti u skladu s tim novim trendom, kako bi se industrija pošteđjela novih izazova. To zahtijeva uključivanje

Tablica 3. Različiti projekti međudržavnih plinovoda, njihovi promjeri duljina

Ime projekta	Zemlja	Polazna lokacija	Krajnja lokacija	Promjer (m)	Duljina (km)	Kapacitet	Cijena
	Australija	Ballera	Wallumbilla	16	293		
	Australija	Bayu Undan field	Darwin	24	187	2 250 bbl/d 357 tisuća m ³	A\$1.5 milijardi
Eastern Gas naftovod	Australija	Longford	Sydney	18	312		
	Australija	Darwin	Moomba		3 500	-	
	Australija	Bunbury	Albany		320	-	
	Australija	Darwin	Dunbury		1 530	-	
Tasmania Plinovod (Odobalni + kopneni)	Australija	Longford, Victoria	Bell Bay, Tasmania	14	734		A\$350 milijuna
Gove Lateral	Australija	Moreton Cape York	Weipa	16	670		
PNG-Qweensland Projekt		Torres Strait (Papua New Guinea)	Gladstone (Australia)		816		
Enbridge Faza 5 (2007)	SAD	Black Horse Corners Gate (North Dakota)	Route Segment E North Dakota	42	83.2	30 000 bbl/d 4,7 tisuća m ³	US\$78 milijuna
Enbridge Faza 6(2009)	SAD	Western End	Minot, n.d.	22 – 24	1050	40 000 bbl/d 6,3 tisuća m ³	US\$150 milijuna
Enbridge Faza 6 (2009)	SAD	Minot	Clearbrook, Minn.			51 000 bbl/d 8,1 tisuća m ³	
Pathfinder (predloženi)	SAD	North Border Pipeline	Moyes, Minnesota and Emerson		440		
Pathfinder Prirod.plin (u tijeku)	SAD (2008-2010)	Wamsutter, Wyoming	Markets at Midwest	42	800	2.0 milijardi ft ³ /d 56,6 milijuna m ³	
Bison (u tijeku)	SAD (2008-2010)	Rookies Mountain Area	Markets at Midwest and Chicago	36	1 076.8	Over 610	
Pathfinder	SAD	Meeker Colorado	Wamsutter	30	225		
Escravos – Lagos sustav plinovoda	Nigerija	Escravos Warri	Alagbado Lagos	24	359	2.7 milijardi ft ³ /d 76,4 milijuna m ³	
WAGP	Nigerija	Alagbado Lagos	Badagry Lagos	30	57		
WAGP	Gana	Takoradi	Effasu	12	80		

Tablica 4. Različiti projekti prekograničnih plinovoda u svijetu							
Ime projekta	Polazna lokacija	Krajnja lokacija	Promjer (in./cm)	Duljina (km)	Vrsta	Kapacitet	Cijena USD
PNG-Qweensland Projekt	Kubutu (Papua Nova Gvineja)	Gladstone (Australija)	16/40,64	1 195	Kopneni/Odobalni (Plin)		
Keystone XL cjevovod (2008)	Alberta Kanada	Nebraska SAD	36/91,44	3 200	Kopneni/Odobalni	175 tisuća m ³ /d	12 milijardi
WAGP Projekt	Lagos Nigerija	Takoradi Gana	Promjenljivo po dijelovima	674	Odobalni	11,3 milijardi m ³ /d	550 milijuna
	Nigerija	Cotonou Benin	20/50,8	51	Odobalni		
WAGP 2009	Cotonou Benin	Lome & Tema Togo	16/40,64	276	Odobalni	3,39 milijardi m ³ /d	130 milijuna
WAGP 2009	Tema Togo	Takoradi Gana	12/30,48	233	Odobalni	1,7 milijardi m ³ /d	106 milijuna
BTC Cjevovod 2004	Baku Azerbajdžan	Ceyhan Turska		1 572	Odobalni		3,6 milijardi
Podmorski plinovod 2004.	Sangachal Terminal Azerbajdžan	Central Azeri Gruzija	28/71,12	186	Odobalni		

Tablica 5. Termodinamička svojstva prirodnog plina kod normalne temperature i tlaka (293 K, 1 atm)					
Molekulska masa	Gustoća (kg/m ³)	R (Plinska konstanta) (kJ/kg·K)	C _p (kJ/kg·K)	C _v (kJ/kg·K)	C _p /C _v = γ
19,5	0,8034	0,426	2,345	1,846	1,27

Izvor: Roymech (2009)

znanstvenika posredstvom sponzoriranja raznovrsnih istraživačkih studija na sveučilištima u svijetu.

ZAHVALA

Autori se zahvaljuju Curtin University of Technology, Perth, Australija, za sponzorstvo ove istraživačke studije na temelju Curtin Strategic International Research Scholarship (CSIRS) scheme.



Autori:

Emmanuel O. Obanijesu, Chemical Engineering Department, Curtin University of Technology, Perth, WA 6102, Australia

Correspondence Author:

E-mail address: e.obanijesu@postgrad.curtin.edu.au

Tel: +61 414 512 670

Fax: +61 892 662 681

Vishnu Pareek, Chemical Engineering Department, Curtin University of Technology, Perth, WA 6102, Australia

Rolf Gubner, Chemistry Department, Curtin University of Technology, Perth, WA 6102, Australia

Moses O. Tade, Chemical Engineering Department, Curtin University of Technology, Perth, WA 6102, Australia¹ Chemical Engineering Department, Curtin University of Technology, Bentley Campus, WA 6102, Australia

UDK : 662.767 : 621.643.8 : 620.193 : 504 : 330.1

662.767 prirodni plin
621.643.8 cjevovodi, plinovodi
620.193 korozija
504 ekologija, zaštita okoliša
330.1 ekonomija