УДК 622.692.23 – 7

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ С КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ОБЛЕДЕНЕНИЮ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТРУБОПРОВОДОВ И РЕЗЕРВУАРОВ

–––––––

DEVELOPMENT OF A COMPOSITE COVERING WITH CORROSION RESISTANCE AND RESISTANCE TO FROSTING FOR PROTECTION OF PIPELINES AND TANKS

Морозова Зоя Васильевна
магистр,
Ухтинский государственный
технический университет
zoya_morozowa@mail.ru

Сальников Александр Викторович
кандидат технических наук, доцент,
Ухтинский государственный
технический университет

Аннотация. Оборудование и сооружения нефтегазовой отрасли подвергаются в процессе эксплуатации разнообразным видам внешних воздействий, которые можно разделить на ряд групп: воздействия механические, воздействия физико-химические, обусловленные действием разнообразных сред, воздействия температурные и комплексные воздействия, представляющие собой сочетание указанных видов воздействий. Последние наиболее часто встречаются в промышленных условиях.

Под влиянием указанных воздействий на поверхностях и в объеме металлов и сплавов, используемых для изготовления элементов нефтегазового оборудования и сооружений, развиваются разнообразные процессы, вызывающие разрушение и существенное снижение эффективности работы этих элементов. К указанным процессам прежде всего относится коррозия.

Процесс разрушения металла и его защита от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем.

Обеспечить требуемый комплекс физико-химических свойств поверхностного слоя металла или сплава в большинстве случаев достаточно сложно. Перспективным направлением является нанесение на поверхности оборудования и сооружений полимерных покрытий, для формирования которых можно применять разнообразные лако-красочные и полимерные материалы с широким спектром физико-химических и механических свойств.

Правильно подобранные материалы и конструкции покрытий на их основе защищают металл от разрушения в коррозионно-активных и сорбционно-активных средах, предотвращают образование значительных отложений АСП и минеральных солей и снижают гидравлическое сопротивление за счет уменьшения шероховатости, повышают герметичность неподвижных разъемных соединений [1].

Ключевые слова: защитное покрытие трубопровода, раздел двух фаз, композиционные материалы, морской трубопровод, условия Крайнего Севера, агрессивная среда, коррозия.

Morozova Zoya Vasilyevna
Master,
Ukhta state technical university
zoya_morozowa@mail.ru

Salnikov Alexander Viktorovich
Candidate of technical sciences,
Associate professor,
Ukhta state technical university

Annotation. The equipment and constructions of oil and gas branch are exposed in use to various types of external influences which can be divided into a number of groups: influences are mechanical, influences physical and chemical, caused by action of various environments, influences the temperature and complex influences representing a combination of the specified types of influences. The last most often meet in industrial conditions.

Under the influence of the specified influences on surfaces and in volume of the metals and alloys used for production of elements of the oil and gas equipment and constructions the various processes causing destruction and essential decrease in overall performance of these elements develop. Corrosion first of all belongs to the specified processes.

Process of destruction of metal and its protection against corrosion is one of the major scientific and technical and economic problems.

Provide the required complex of physical and chemical properties of a blanket of metal or alloy in the majority of cases rather difficult. The perspective direction is drawing on the surface of the equipment and constructions of polymeric coverings to which formation it is possible to apply various paint and varnish and polymeric materials with a wide range of physical and chemical and mechanical properties.

Correctly picked up materials and designs of coverings on their basis protect metal from destruction in corrosion and active and sorption and active environments, prevent formation of considerable deposits of ASP and mineral salts and reduce hydraulic resistance due to reduction of a roughness, increase tightness of motionless demountable connections [1].

Keywords: pipeline sheeting, section of two phases, composite materials, sea pipeline, conditions of Far North, hostile environment, corrosion.

Атмосферная коррозия металлов – наиболее распространенный вид коррозии, которая зависит от степени увлажненности поверхности металлов. По этому признаку ее подразделяют на три типа:

● мокрая атмосферная коррозия (при относительной влажности воздуха 100 %) при наличии видимой пленки влаги на поверхности металла;

● влажная атмосферная коррозия при наличии на поверхности металла невидимой пленки влаги, которая образуется при капиллярной, адсорбционной или химической конденсации;

● сухая атмосферная коррозия при полном отсутствии влаги на поверхности металла.

В реальных условиях все эти типы коррозии переходят друг в друга. Характер изменения скорости атмосферной коррозии в зависимости от толщины пленки влаги показан на рисунке 1.

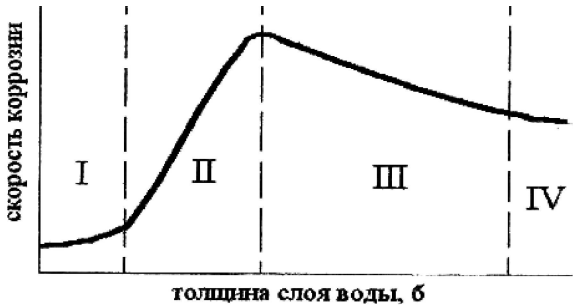

Рисунок 1 – Зависимость скорости атмосферной коррозии от толщины пленки влаги:
I – сухая атмосферная коррозия; II – влажная атмосферная коррозия; III – мокрая атмосферная коррозия; IV – коррозия в электролите

Эта скорость изменяется от нуля для сухой атмосферной коррозии, достигает максимума для влажной атмосферной коррозии и снижается до некоторого постоянного значения, характеризующего скорость коррозии данного металла в электролите [2].

Механизм атмосферной коррозии включает электрохимическую (мокрую и влажную) и химическую (сухую) коррозию. Мокрая и влажная атмосферная коррозия протекает в основном с катодной поляризацией и кислородной деполяризацией (по данным И.Л. Розенфельда).

Особенность атмосферной коррозии металлов – малая толщина слоя электролита на поверхности металла (вода + соли + продукты коррозии) [3].

На скорость атмосферной коррозии металлов влияет большое число факторов:

1) влажность воздуха (создание электролита);

2) примеси воздуха (газы SO_2, SO_3, H_2S, NH_3, Cl_2, HCl и др. в контакте с водой действуют как депассиваторы, комплекснообразователи. Твердые частицы увеличивают электропроводность пленки электролита и облегчают адсорбцию газов и влаги из воздуха);

3) характер атмосферы (чистая, грязная, сухая, влажная);

4) географическая зона;

5) состояние поверхности корродирующего металла (наличие продуктов коррозии);

6) наличие инородных включений в металле (одни из них защищают от коррозии – катодные включения, например Cu, Pb, Pd, а другие способствуют разрушению металла);

7) температура (с повышением температуры влажность и скорость коррозии снижаются).

Также стойкость металлов к атмосферной коррозии зависит от их химической природы и состояния поверхности. Также ниже приведены приближенные данные по скорости коррозии некоторых металлов в атмосфере:

Металл	Pb	Al	Sn	Cu	Ni	Zn	Fe
Скорость коррозии, мкм/год	4	8	12	12	32	50	200

Считается, что коррозия железа во влажной атмосфере вызывается кислородом воздуха. При относительной влажности (выше 75 %) на поверхности железа образуется мультислой адсорбированных молекул воды. На рисунке 2 представлена схема коррозии железа, погруженного в воду.

Методы защиты металлов от атмосферной коррозии сводятся:

● к нанесению защитных покрытий (смазки, лаки, пленки, цинкование, никелирование, хромирование, фосфатирование, окисные пленки);

● к воздействию на контролирующие процессы (пассивация анода Cr, Al, Ti, Ni, катодные включения Cu, Pb);

● к уменьшению слоя электролита на поверхности корродирующего металла (осушка и очистка воздуха);

● к применению замедлителей коррозии ($NaNO_2$, нитриты, карбонаты, бензонаты дициклогексиламина и моноэтаноламина).

Для защиты поверхностей оборудования и металлоконструкций, эксплуатирующихся в сильноагрессивной промышленной атмосфере, наиболее перспективным можно считать применение лакокрасочных покрытий [2].

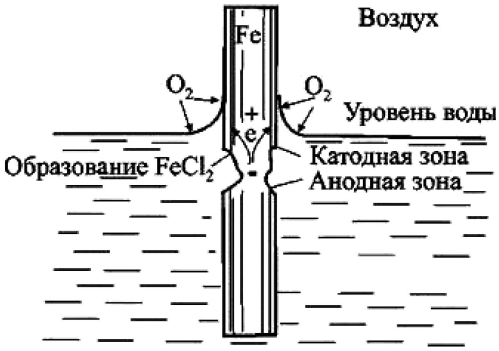

Рисунок 2 – Коррозия железа в воде

На практике защитные покрытия можно отнести к трем различным типам:

1) органические покрытия;
2) металлические покрытия;
3) керамические покрытия [4].

С точки зрения различных физических и химических свойств, эти покрытия отличаются друг от друга способами нанесения и составом. Механизмы защиты, создаваемой покрытиями этих типов, также отличаются друг от друга. В большинстве случаев покрытия наносят не только с защитной, но и с декоративной целью. С точки зрения защиты от коррозии покрытия принято разделять на функциональные и технические.

Покрытие должно обладать хорошей адгезией к металлу, высокой абразивной стойкостью и хорошей гибкостью. Также покрытие должно быть не токсичным и хорошо чистится. Чтобы быть экономически привлекательным покрытие должно обладать высокой кроющей способностью, легко наносится и иметь низкую себестоимость [5].

Не смотря на все функциональные роли покрытий, самым важным, как для металлических, так и для органических покрытий является правильная подготовка поверхности.

При атмосферной коррозии железа анодная и катодная реакции соответственно:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-},$$

$$2e^{-} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^{-}.$$

Анодная реакция ингибируется в присутствии активного красителя вроде цинка. Его задача подавить высвобождение электронов железом. Анодная реакция также может быть замедлена, когда образуется пассивационная пленка. Этому способствует присутствие активных веществ таких, как хроматов, фосфатов и силикатов [6].

Катодная же реакция тормозится перекрытием доступа кислорода к металлической поверхности. По этой причине желательно, чтобы проницаемость кислорода в слое краски была как можно ниже. Приток влаги снижает электрическое сопротивление защитного слоя краски. Чтобы избежать этого, следует сделать так, чтобы защитный слой был гидрофобным.

При этом одним из основных параметров оценки является краевой угол смачивания. Краевой угол смачивания θ или $\cos\theta$ является характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности мембран.

Краевой угол смачивания у гидрофильных и гидрофобных поверхностей представлен на рисунке 3 и 4.

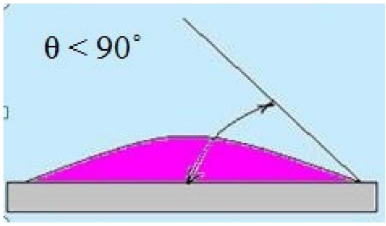

Рисунок 3 – Гидрофильная поверхность

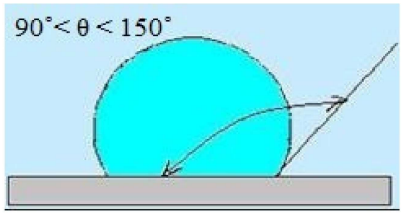

Рисунок 4 – Гидрофобная поверхность

Разработка многофункциональных композитных покрытий (МКП) является новым перспективным направлением в современной Российской экономике. К причинам, сдерживающим развитие массового производства МКП можно отнести не только отсутствие единого подхода к их проектированию, но и недостаточную разработанность основ их получения и изученность механизмов изменения свойств композитных покрытий в процессе эксплуатации: взаимосвязей между характеристическими функциями, параметрами процессов изготовления композитов и их эксплуатационными показателями; критериев выбора связующих; многокомпонентности и изменения химического состава; фазовой неоднородности и т.п.

Разработка защитного покрытия конструкций нефтегазовых объектов, эксплуатирующихся в условиях Крайнего Севера и Арктики, с повышенной коррозионной стойкостью и устойчивостью к обле-

денению и метода его нанесения основана на принципе управления свойствами композиционного материала путем варьирования его внутренней структуры, позволяющего получить конструкцию защитного покрытия с требуемыми показателями твердости, прочности, стойкости к истиранию, шероховатости и коррозионной стойкости.

Научная новизна предлагаемого композитного покрытия заключается в применении подхода конструирования стеклопластиковых композиционных материалов (послойных сэндвичевых конструкций) для создания многофункционального защитного покрытия (МКП) для стальных конструкций, в том числе сложной конфигурации, нанесение которого возможно непосредственно в условиях эксплуатации таких конструкций.

Отличительной особенностью предлагаемого покрытия является его многофункциональность и широкий диапазон применения – свойства покрытия позволяют обеспечивать защиту как от коррозии, так и от обледенения, а метод нанесения – защищать не только трубопроводы и резервуары, но и оборудование сложной конфигурации.

Композитное защитное покрытие предназначено для защиты металлических конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях (коррозионно-активных средах, зонах переменного смачивания на границе раздела «вода – воздух», районах с пониженными температурами окружающей среды), от коррозии и обледенения.

Экспериментальные исследования для разработки композитного материала будут производиться на приборе Operating manual OCA 15 EC Оптический прибор для измерения краевого угла, который представлен на рисунке 5.

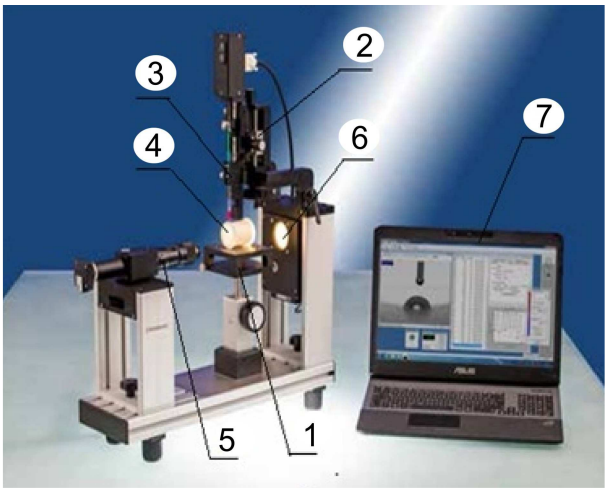

Рисунок 5 – Operating manual OCA 15 EC (Оптический прибор для измерения краевого угла):
1 – предметный столик; 2 – система прямой дозировки SD-DM; 3 – электронно-дозирующий шприц-модуль; 4 – светосильный объектив с шестикратным увеличением; 5 – видеоизмертельная система с USB-камерой; 6 – безгистерезисное освещение; 7 – опциональный ноутбук

Литература:

1. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. – Москва : Изд-во АН СССР, 1960. – 372 с.
2. Вигдорович В.И. Особенности атмосферной коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, А.Г. Крылова // Вестник ТГУ, 2001. – № 6. – 279 с.
3. Тамашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
4. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. – Москва : Изд-во АН СССР, 1945. – 414 с.
5. Особенности проектирования антикоррозионной защиты промысловых трубопроводов / И.А. Щербинин и др. // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 2. – С. 30–32.
6. Артамошина Г.Г. Справочник по защитным покрытиям : учебное пособие для ВУЗов / Г.Г. Артамошина, Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевало и др.; под редакцией Н.Г. Петрова – М. : ООО «Газпром экспо», 2012. – 232 с.

References:

1. Rosenfeld I.L. Atmospheric corrosion of metals. – Moscow : Academy of Sciences of the USSR publishing house, 1960. – 372 p.
2. Vigdorovich V.I. Features of atmospheric corrosion of metals / V.I. Vigdorovich, N.V. Shel, A.G. Krylova // Messenger of TGU, 2001. – No. 6. – 279 p.
3. Tamashov N.D. Theory of corrosion and protection of metals. – M. : Academy of Sciences of the USSR publishing house, 1959. – 592 p.
4. Akimov G.V. Theory and methods of a research of corrosion of metals. – Moscow : Academy of Sciences of the USSR publishing house, 1945. – 414 p.
5. Features of design of anticorrosive protection of field pipelines / I.A. Shcherbinin, etc. // Oil economy. – 2014. – No. 2. – P. 30–32.
6. Artamoshina G.G. Reference book on sheetings : manual for higher education institutions / G.G. Artamoshina, R.K. Vagapov, D.N. Zapevalo, etc.; under edition N.G. Petrov. – M. : LLC Gazprom Expo, 2012. – 232 p.