

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПАСИВНОГО ЗАХИСТУ ПІДЗЕМНИХ СПОРУД ВІД КОРОЗІЇ

Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,
e-mail: no@nung.edu.ua

Проаналізовано основні чинники підвищення ефективності пасивного захисту підземних споруд від корозії. Вивчено вплив природи інгібіторів корозії та солявого складу електроліту на гідрофобність модифікованих мастик. Встановлено, що модифікація базової мастики МБПІД-1 інгібіторами «Інг.3» і «Інг.6» призводить до зменшення водонасичення модифікованих мастик та підвищує їх гідрофобність. Встановлено, що характер залежностей водонасичення від природи інгібітора не залежить від солявого складу електроліту. Експериментально доведено, що в морській воді гідрофобність досліджуваних зразків мастик є значно вищою, ніж в дистильованій.

Ключові слова: пасивний захист, інгібітори, покриття, бітумно-полімерна мастика, водонасичення

Проанализированы основные факторы повышения эффективности защиты подземных сооружений от коррозии. Изучено влияние природы ингибиторов коррозии и солевого состава электролита на гидрофобность модифицированных мастик. Установлено, что модификация базовой мастики МБПІД-1 ингибиторами «Інг.3» и «Інг.6» приводит к уменьшению водопоглощения модифицированных мастик и повышает их гидрофобность. Установлено, что характер зависимостей водопоглощения от природы ингибитора не зависит от солевого состава электролита. Экспериментально подтверждено, что в морской воде гидрофобность исследованных мастик значительно выше, чем в дистиллированной.

Ключевые слова: пассивная защита, ингибиторы, покрытие, битумно-полимерная мастика, водопоглощение

The main factors increasing the efficiency of passive protection of underground structures against corrosion. The influence of the nature of corrosion inhibitors and salt electrolyte composition on hydrophobicity of modified mastic. Established that the modification of basic putty MBPID-1 inhibitors "Inh.3" and "Inh.6" leads to a decrease in water saturation modified mastics and increases their hydrophobicity. Found that the dependence of water saturation on the nature of inhibition is independent of salt composition of the electrolyte. Experimentally proved that in seawater hydrophobicity of samples mastic is much higher compared with distilled water.

Keywords: passive protection, inhibitors, coatings, bitumen-polymer mastic, water saturation.

У системі пасивного захисту підземних споруд (магістральних нафтогазопроводів, підземного кабеля, нафтового обладнання) від корозії найбільш ефективним і відповідальним її елементом є нанесення високоякісних покриттів, що зумовлюють надійну роботу споруди протягом усього розрахункового терміну її служби [1].

Для підземних металевих споруд ізоляційне покриття відділяє поверхню споруди від ґрунтового електроліту, тим самим запобігаючи розвитку ґрунтової корозії.

На трубопроводах застосовують, як правило, органічні покриття, хоча в деяких випадках використовують і неорганічні, зокрема фосфатування. Ізоляційні органічні покриття [2, 3] повинні володіти такими характеристиками:

– хорошою адгезією покриття до ізолюючої металеві поверхні, що запобігає відшаруванню ізоляції при місцевому руйнуванні її цілісності, а також виключає проникнення електроліту під покриття;

– суцільністю, що забезпечує надійність покриття, оскільки найменша пористість в ньому призводить до виникнення електролітичних комірок і протіканню корозійних процесів;

– високими діелектричними властивостями;

– водонепроникністю, яка виключає можливість насичення пор покриття ґрунтовою водою, запобігаючи таким чином контакту електроліту з поверхнею металу;

– стійкістю до проникнення хлоридів, сульфатів та інших йонів, які прискорюють процес корозії металу;

– високою біологічною стійкістю до дії ґрунтових мікроорганізмів різних фізіологічних груп;

– високою механічною міцністю;

– еластичністю, не змінювати своїх властивостей при негативних температурах в зимовий час і високих температурах в літній період;

– стійкістю до впливу постійних і змінних напружень в зонах дії блукаючих струмів і при катодному захисті;

– можливістю механізації процесу нанесення ізоляційного покриття як в базових, так і в трасових умовах. Матеріали, які входять до складу покриття, повинні бути недефіцитними, а саме покриття - недорогим і довговічним.

Саме з цих міркувань, серед широкої номенклатури ізоляційних матеріалів, яка постійно оновлюється, попри сучасні види ізоляції (поліуретанової, поліепоксидної, тришарової (поліетилеєнової) домінуючі позиції в нафтогазовому комплексі України зберегли менш ефективні з точки зору протикорозійних і техніко-

експлуатаційних параметрів, але значно дешевші мастикові та мастиково-стрічкові покриття на нафтобітумній основі, про що красномовно свідчить структура ізоляційних покриттів в газовому секторі. Серед ізоляційних покриттів мережі газопроводів довжиною 35583 км газотранспортної системи України більшість складає гумово-бітумна ізоляція 18580 км (52%) і стрічкова – 15146 км (42,6%). Частка ізоляційних матеріалів заводського нанесення складає більше 5%, а саме: поліетилен – 1033 км (2,9%), поліуретан – 317 км (0,9%), пластобіт – 507 км (1,4%). В умовах Прикарпаттрансгазу 2320 км газопроводів покрито бітумною ізоляцією, а бітумно-стрічковою ізоляцією – 2680 км.

Реалії структури виробництва і застосування протикорозійних матеріалів для ізолювання різних типів магістральних і комунальних трубопроводів в Україні не дозволяють відмовитися в найближчі 5-10 років від дешевих і доступних нафтобітумних покриттів. Хоча в більшості країн Європи і США частка нафтобітумної ізоляції не перевищує 10%, до того ж області застосування обмежені трубами діаметром до 600 мм і експлуатацією в середовищах невисокої корозійної активності, в Україні через відставання у виробництві сучасних видів ізоляції (поліетиленової, поліепоксидної, поліуретанової) більшість трубоізоляційних підприємств нафтогазового комплексу використовують нафтобітумні та нафтобітумно-стрічкові покриття. З огляду на це, вдосконалення нафтобітумної ізоляції газонафтопроводів є актуальним як в науковому, так і практичному аспектах [4].

За тривалої експлуатації трубопроводів з бітумним покриттям в трасових умовах проходить деградація ізоляційного покриття з втратою його діелектричних властивостей, а з часом можливе розтріскування захисного покриття. При експлуатації трубопроводів у засолених сильномінералізованих ґрунтах, які містять розчинні CO_2 та H_2S і вміст солей досягає 3-4% і більше, в утворених у покритті тріщинах відбуваються корозійні явища, що є наслідком прискореного переходу заліза в розчин у присутності сірководню, а також утворення H_2 з йонів водню. Проникнення водню до сталевий поверхні призводить до різкого зниження міцності металевий конструкції, що зумовлює корозійні процеси.

До руйнування підземних трубопроводів призводить також мікробіологічна корозія, яка є однією з причин утворення пітінгів та язв під продуктами корозії в ґрунтах підвищеної корозійної активності (солончаки, болотні, замулені ґрунти).

На сьогодні встановлено, що основним фактором біопшкоджень в умовах підземного середовища є асоціати бактерій денітрифікуювальних (ДНБ), вуглеводеньокиснювальних (ВОВ), сульфатвідновлювальних (СВБ), домінуючу роль серед яких відіграють сульфатвідновлювальні бактерії. В агресивних ґрунтах ці мікроорганізми проявляють високу корозійну активність як до металу, так і до покриттів [3].

В результаті мікробної деструкції захисного ізоляційного покриття відбуваються зміни фізико-механічних властивостей матеріалів, зменшується їх міцність, адгезійні характеристики, внаслідок чого втрачається головна функція покриттів – захист металу від корозії (рис.1).

Біопшкодження ізоляційних матеріалів, які використовуються для протикорозійного захисту підземних споруд, є наслідком взаємодії мікроорганізмів та їх поверхні і починається саме з адгезії. На захисному матеріалі, який є субстратом, відбувається адгезія та ріст клітин мікроорганізмів, що утворюють біоплівку [5]. Внаслідок дії живих клітин і продуктів їх метаболізму на захисний матеріал відбувається його старіння, змінюються експлуатаційні характеристики покриттів, що спричиняє їх руйнування. Про це красномовно свідчать дані економічних втрат.

Так, щорічні (не повністю враховані втрати від біопшкоджень в США складають близько 1,5 млрд. дол., в Японії – до декількох мільярдів ієн, в Англії – близько 10 млн. фунтів стерлінгів [6].

Оскільки біологічний фактор відіграє значну роль в корозійному процесі підземних споруд, тому корозію металу в підземному середовищі потрібно розглядати не як чисто електрохімічний процес, а, враховуючи біологічну складову, як біоелектрохімічний процес.

Для підвищення ефективності пасивного захисту підземних нафтогазопроводів та інших споруд від корозії необхідно враховувати результати попереднього аналізу біокорозійної активності ґрунтів та біостійкості покриттів.

У зв'язку з цим, актуальною проблемою залишається модифікація нафтобітумних мастик інгібіторами корозії, які б одночасно гальмували електрохімічну корозію та проявляли біоцидні властивості для пригнічення життєдіяльності корозійнонебезпечних мікроорганізмів, з метою одержання модифікованих мастик, які б володіли підвищеними фізико-механічними показниками та були біостійкими. Комплексний підхід до процесів модифікації нафтобітумних покриттів має значні перспективи і дозволить підвищити їх надійність і тривалість експлуатації.

Оскільки основним метаболітом сульфатвідновлювальних бактерій є сірководень – стимулятор як корозії, так і водневого окрищення сталей - то питання пригнічення життєдіяльності СВБ є особливо актуальним. Серед різних методів боротьби з корозією підземних металевих споруд провідне місце в даний час і на найближчу перспективу відводиться інгібіторному захисту, оскільки він не вимагає значних капіталовкладень.

Органічні інгібітори корозії забезпечують високий ступінь захисту металу від корозії за низьких концентрацій в корозійному середовищі. Інгібітори володіють швидкою дією і їх використання є економічно ефективним.

Головними перевагами інгібіторного захисту є його простота, економічність і можливість

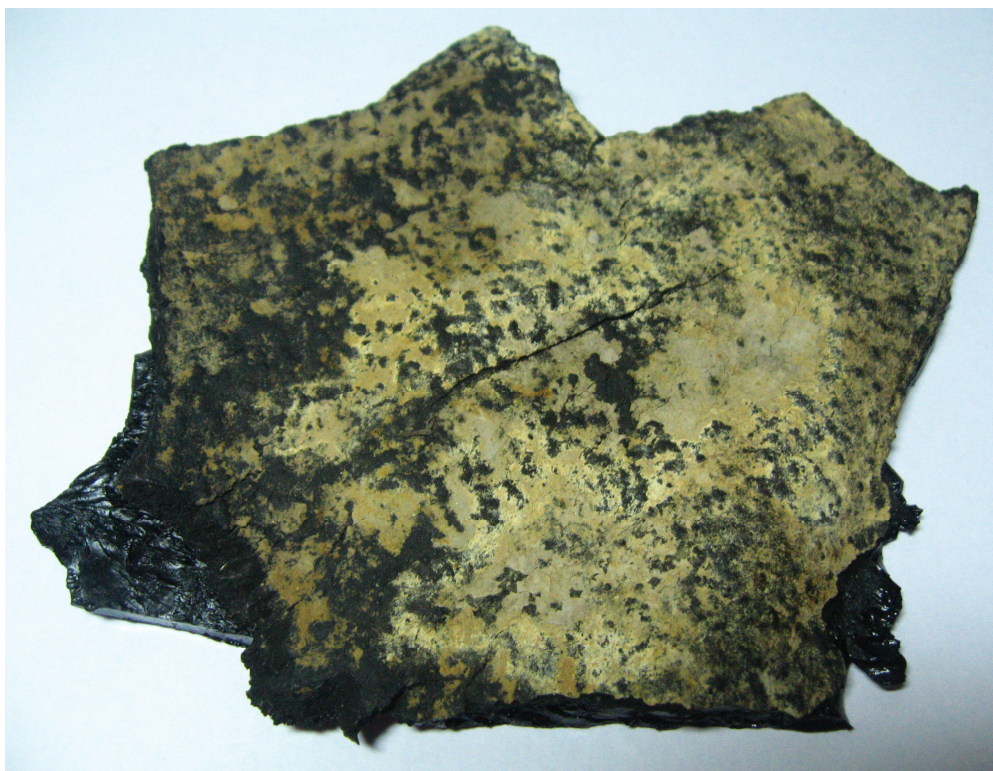


Рисунок 1 – Зразок пошкодженого під дією СВБ бітумно-полімерного покриття магістрального газопроводу «Пасічна – Долина»

заміни існуючого інгібітора на більш ефективний, не порушуючи при цьому схему технологічного процесу.

Попри існуючу широку номенклатуру інгібіторів корозії і бактерицидів, постійно продовжується пошук нових, більш ефективних речовин, що можуть відігравати роль як інгібіторів універсальної дії, так і бактерицидів, здатних пригнічувати біокорозійні процеси.

В попередніх роботах [7, 8] нами було показано, що введення до складу заводської бітумно-полімерної мастики інгібіторів корозії, якими виступали органічні речовини різних класів, дає змогу отримувати модифіковані мастики на бітумно-полімерній основі з підвищеними фізико-механічними показниками та пластичністю.

Нами спільно з Державним підприємством «Дашавський завод композиційних матеріалів» розроблено інноваційний продукт – модифіковану бітумно-полімерну мастику МБПД-1 (М), яка на сьогодні є єдиною серійною ізоляційною мастикою, що містить структурно зв'язані в єдиній композиційній системі з нафтобітумно-полімерною матрицею ефективні інгібітори і біоциди [9, 10].

Важливим чинником ізоляційного покриття, який визначає його ефективність, є біостійкість до дії ґрунтових мікроорганізмів. Для перевірки мікробної стійкості розроблених нами модифікованих мастик зразки бітумно-полімерних мастик були передані Інституту мікробіології і вірусології НАН України для досліджень. Стійкість зразків модифікованих бітумно-полімерних мастик до дії корозійноактивних

мікроорганізмів оцінювали згідно описаних методик [11]. Суть методу визначення біостійкості полягає у кількісному визначенні росту бактерій у присутності покриття як єдиного джерела вуглецю. Після тримісячної експозиції дослідних зразків у відповідних поживних середовищах було встановлено, що розроблені мастики є біостійкими до дії корозійноактивних мікроорганізмів і їх можна використовувати для переізоляції трубопроводів на таких проблемних ділянках траси, як болотні, замулені ґрунти, солончаки, ґрунти з підвищеною вологістю, де найбільший ризик розвитку мікробної корозії. Запропоновані нами інгібітори «Г» і «Ж», які відносяться до класу амінів і четвертинних амонійних солей виявилися поліфункціональними, оскільки вони в собі поєднали інгібуючу дію до електрохімічної корозії металу і бактерицидну дію щодо корозійнонебезпечних мікроорганізмів.

Одним з показників ефективності використання ізоляційних матеріалів на бітумно-полімерній основі є водонасичення, оскільки визначає гідрофобність мастики, а, в кінцевому результаті, діелектричні властивості ізоляційного покриття. З огляду на це, підвищення гідрофобності мастикових матеріалів шляхом модифікації їх інгібіторами корозії є актуальним завданням як з практичної, так і наукової точок зору.

Визначення водонасичення модифікованих мастик проводили за стандартною методикою [12].

Раніше нами було вивчено водонасичення модифікованої мастики інгібітором «Інг.6» [13]

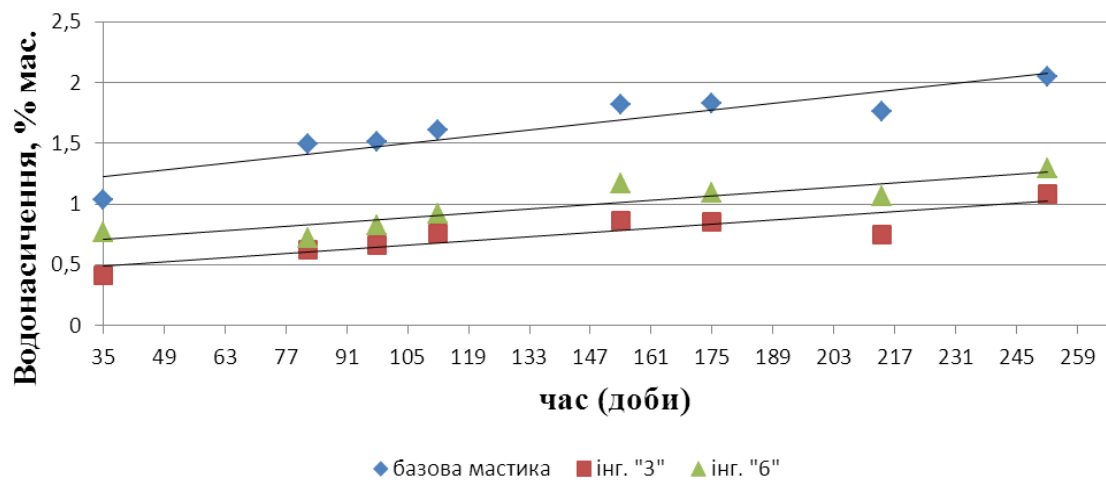


Рисунок 2 – Залежність водонасичення модифікованих бітумно-полімерних мастик від природи інгібітора

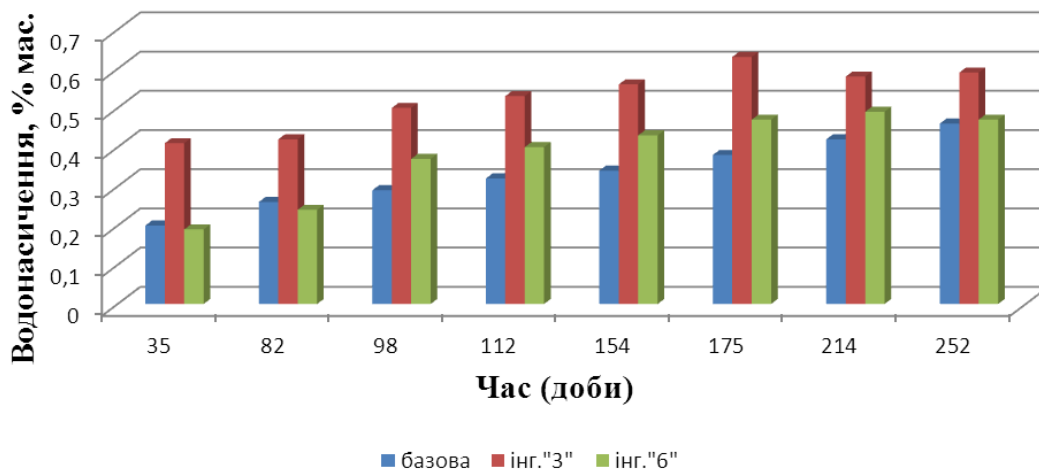


Рисунок 3 – Залежність водонасичення модифікованих бітумно-полімерних мастик від природи інгібітора в морській воді

в широкому інтервалі зміни концентрації інгібітора від 0,05% до 2,0% мас. і встановлено, що введення «Інг.6» до базової бітумно-полімерної мастики марки МБПД-1 дає змогу отримувати модифіковані мастики з підвищеними гідрофобними властивостями, що, в свою чергу, призведе до покращення діелектричних властивостей ізоляційного покриття.

Викликало також інтерес простежити за впливом природи інгібітора на гідрофобність модифікованих мастик. Були приготовлені нові зразки мастик, модифікованих відповідно інгібіторами «Інг.3» і «Інг.6» базової мастики, за зміною водонасичення яких простежували в часі. Експериментальні дані представлені на рис. 2.

Аналіз одержаних результатів показав, що водонасичення як модифікованих мастик, так і базової мастики зростає протягом всього досліджуваного проміжку часу (252 доби). При цьому водонасичення модифікованих мастик є нижчим за водонасичення базової мастики, причому інгібітор «Інг.3» дещо більше знижує водонасичення модифікованої мастики, порівняно з інгібітором «Інг.6». Варто також зазна-

чити, що зразок базової мастики після витримки в дистильованій воді стає крихким, на поверхні його утворюється бурий наліт. Водночас, зразки модифікованих мастик в тих же умовах залишаються пластичними, і на їх поверхні не спостерігається жодних відкладень. Бурий наліт на поверхні зразка базової мастики, можливо, зумовлений десорбцією компонентів мастики.

З огляду на це можна припустити, що природа інгібітора, введеного до складу базової бітумно-полімерної мастики, впливає на гідрофобність модифікованих мастик. При цьому інгібітор, зв'язуючись з бітумно-полімерною основою, ймовірно, утворює нову структуру, яка володіє підвищеною гідрофобністю. Одержані результати доцільно брати до уваги при використанні модифікованих мастик в болотних, замулених ґрунтах.

Наступним етапом наших досліджень було вивчення впливу сольового складу електроліту на гідрофобність модифікованих мастик.

Нами було проведено серію дослідів з вивчення водонасичення модифікованих мастик інгібіторами «Інг.3» і «Інг.6» в морській воді, відібраної з Чорного моря біля берегів м. Ялти.

Аналіз експериментальних даних показав, що водонасичення мастик базової і модифікованих зростає протягом всього експерименту (рис.3). При цьому характер залежностей є аналогічний отриманому в дистильованій воді (рис. 2).

Цікавими виявилися результати в тому плані, що базова мастика і модифікована інгібітором «Інг.3» мастика практично є рівноцінними за стійкістю до водонасичення. В той же час, як введення до складу базової мастики інгібітора «Інг.3» призводить до зростання водонасичення. Отже, аналізуючи одержані дані, можна констатувати, що модифікація базової мастики інгібіторами: «Інг.3» і «Інг.6» впливає на гідрофобність мастик в морській воді.

Аналіз результатів на рис.2 і рис.3 свідчить про те, що водонасичення всіх зразків мастик в морській воді є значно нижчим за водонасичення в дистильованій воді, що пов'язано, ймовірно, з впливом йонної сили електроліту на гідрофобність мастик, оскільки йонна сила дистильованої води знаходиться в межах 10^{-3} – 10^{-4} моль/л, а морської води складає близько 0,7 моль/л.

Одержані результати є цікавими з практичної точки зору, оскільки відкривають ще одну грань для використання бітумно-полімерних мастик як в морській воді, так і в сильномінералізованих ґрунтах, вміст солей в яких перевищує 4%.

Модифікована бітумно-полімерна мастика успішно пройшла випробування в трасових умовах і лабораторії сертифікаційних випробувань Фізико-механічного інституту НАН України.

Таким чином, аналізуючи ситуацію з використання мастикових покриттів в Україні, можна констатувати, що розширення обсягів промислового випуску бітумно-полімерної мастики МБПМ-Д, модифікованої інгібіторами корозії і біоцидами, на Державному підприємстві «Дашавський завод композиційних матеріалів» і практичного використання її в нафтогазовому комплексі підвищить не тільки ефективність пасивного захисту підземних магістральних газонафтопроводів, але й на 5-10 років збільшить міжремонтний період їх експлуатації. В межах галузі це суттєво скоротить трудові та фінансові витрати на підтримання надійної та ефективної експлуатації підземних трубопроводних систем.

Література

- 1 Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.
- 2 Козловская А.А. Изоляционные материалы для защиты магистральных трубопроводов от коррозии / А.А. Козловская / – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 153 с.
- 3 Андреюк К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін. – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.

4 Середницький Я. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті (2-а частина) / Я. Середницький, Ю. Банахевич, А. Драгілев. – Львів: ТЗОВ «Сплайн», 2004. – 276 с.

5 Борецька М.О. Біоплівка на поверхні металу як фактор мікробної корозії / М.О. Борецька, І.П. Козлова // Мікробіол. журнал. – 2010. – Т. 7./ – № 3. – С. 57-65.

6 Андерсен Р.К. Бактерициды для борьбы с биокоррозией в нефтяной промышленности / Р.К. Андерсен, С.М. Эфенди-заде. – М.: ВНИИОЭНГ, 1989. – 11с.

7 Крижанівський Є.І. Дослідження ізоляційних та антикорозійних характеристик бітумно-полімерних покриттів / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Ю.П. Гужов, В.В. Рудко, І.В. Федорович // Розвідка і розробка нафтових родовищ. – 2008. – № 1. – С. 57-59.

8 Крижанівський Є.І. Забезпечення мікробіологічної стійкості бітумно-полімерного ізоляційного покриття / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Я.Т. Федорович // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2009. – № 2(32). – С. 72-79.

9 Пат. 82775 Україна, МПК (2006) С23F 11/00, F16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є.І., Полутренко М.С., Гужов Ю.П., Федорович І.В. Івано-Франківський національний технічний; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – №а2006610107; опубл. 12.05.2008, Бюл.№9, 2008р.

10 Пат. 89709 Україна, МПК (2009) С23F 11/00, F16L 58/02 Спосіб протикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів, прокладених в болотних, замулених ґрунтах, які містять сульфатредукуючі бактерії / Крижанівський Є.І., Федорович Я.Т., Полутренко М.С., Гужов Ю.П., Федорович І.В. Івано-Франківський національний технічний; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – №а200807330; опубл. 25.02.2010, Бюл.№4, 2010р.

11 ДСТУ 3999-2000. «Покриття захисні полімерні, нафтобітумні і кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість». – Київ: Держстандарт України, 2001. – 16 с.

12 ГОСТ 9872-14 Битумы нефтяные изоляционные. Изменение № 4 к ГОСТ 9812-74 от 01.07.2002. – М.: Изд-во Стандартов. – 10 с.

13 Крижанівський Є.І. Підвищення протикорозійних характеристик та надання біостійкості захисним ізоляційним покриттям на бітумно-полімерній основі / Є.І. Крижанівський, М.С. Полутренко, Ю.П. Я.Т. Федорович // Розвідка і розробка нафтових родовищ. – 2011. – № 3(40). – С.100-105.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
08.02.12
Рекомендована до друку професором
В.Я. Грудзом*