

Обзор методов антикоррозионной защиты элементов ТЭК



А.П. Амосов
д.ф.-м.н., профессор,
заведующий кафедрой
«Материаловедение,
порошковая металлур-
гия, наноматериалы»
Самарского государст-
венного технического
университета



П.Е. Юдин
генеральный директор
ООО «Научно-
производственный
центр «Самара»



А.А. Акулинин
ведущий инженер
ООО «Научно-
производственный
центр «Самара»



С.С. Петров
к.ф.-м.н., ведущий
научный сотрудник
ООО «Научно-
производственный
центр «Самара»

В данной статье рассмотрены современные методы защиты оборудования от коррозии, применяемые для защиты элементов ТЭК. Представлены результаты исследований биметаллических материалов, металлизационных и силикатно-эмалевых покрытий. На основании полученных результатов сделаны выводы о целесообразности использования данных методов в конкретных условиях эксплуатации. Также рассмотрены сегменты применения полимерных покрытий, особое внимание уделено проблеме обоснованного использования методов исследований данного типа покрытий для прогнозирования срока эксплуатации.

► Ключевые слова / keywords:

- нефтехимическое машиностроение, оборудование, защита от коррозии, биметаллы, силикатно-эмалевые покрытия, эпоксидные покрытия, полиуретановые покрытия
- petrochemical engineering, equipment, corrosion protection, bimetals, silicate-enamel coating, epoxy coating, polyurethane coating

Особенностью нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего производства является высокая доля металлоемкости наряду с повышенной коррозионной агрессивностью технологических сред. Коррозионные разрушения ведут к колоссальным материальным затратам на ремонт и замену оборудования, а отдельным пунктом косвенного увеличения затрат является простой оборудования, вызванный выходом его из строя и аварийными разливами нефтепродуктов [1]. В связи с этим большое значение в топливно-энергетическом комплексе уделяется защите оборудования от коррозии.

Антикоррозионная защита в нефтехимическом машиностроении включает в себя комплекс следующих методов: футеровка, гуммирование, электрохимическая защита, приме-

ние ингибиторов, использование биметаллов, нанесение защитных покрытий (металлизационные, силикатно-эмалевые, эпоксидные, полиуретановые) [2, 3].

1. Футеровка коррозионностойкими материалами (нержавеющие стали, полимеры и др.) является классическим методом специальной отделки для обеспечения защиты внутренней поверхности металлического оборудования. Чаще всего данный метод используется для защиты крупногабаритного оборудования, взаимодействующего с высокоагрессивными жидкими средами (емкостное оборудование, трубы большого диаметра, насосы, запорная арматура и другие изделия). Недостатком данного метода защиты является образование разрушений в области сварных швов, а так-

же в местах приварки к корпусу аппарата штуцеров и люков.

2. Другим способом защиты оборудования от коррозии является гуммирование, которое наиболее широко используется в химической промышленности [3]. Гуммирование поверхностей используется в основном для защиты резервуаров хранилищ. Преимуществами являются высокая водо- и химическая стойкость, низкая водо- и газопроницаемость, устойчивость к абразивному износу, а также к переменным динамическим нагрузкам, к резким колебаниям температуры. Кроме того, данный способ защиты от коррозии способствует значительной экономии дефицитных и дорогостоящих металлов и сплавов. К недостаткам гуммирования относятся высокие требования к качеству подготовки поверхности,

большие энерго- и трудозатраты. Кроме того, возникает необходимость использования клеев, которые в своем составе содержат токсичные и огнеопасные растворители [2]. При выборе гуммирования как метода защиты следует учитывать температуру среды, так как она не должна превышать теплостойкости резины.

3. Применение электрохимической защиты от коррозии в основном применяется для больших металлоемких конструкций (подземные нефтяные трубопроводы, резервуары), находящихся в грунте с высокой коррозионной агрессивностью [4]. Несмотря на то, что данный антикоррозионный вид защиты можно использовать в любое время года, тем не менее еще не доказано, что он достаточно эффективен в сероводородсодержащих средах. Использование только электрохимической защиты невыгодно из-за больших расходов электрического тока и цветных металлов. Тем не менее, по сравнению с ингибиторной защитой, электрохимическая имеет относительно низкую себестоимость.

4. Для снижения коррозии широко применяются ингибиторы коррозии пленкообразующего и летучего типов. Пленки тормозят коррозию металла, а также выступают блокираторами химической активности продуктов коррозии – сульфидов железа. Недостаток данного вида антикоррозионной защиты состоит в том, что требуется постоянный приток ингибиторов, как нанесением на поверхность, так и распылением в воздушную атмосферу. Ингибиторы расширяют возможность противокоррозионной защиты резервуаров в условиях, когда наиболее эффективные и долговечные средства не могут быть применены по тем или иным причинам [5].

5. Для защиты от коррозии в нефтехимическом машиностроении также используют биметаллические материалы, состоящие из двух или более различных металлических слоев металлов или их сплавов, например, когда сталь покрывается слоем более коррозионно-стойкого металла. Недостатком биметаллического материала является его высокая стоимость, а также высокая трудоемкость изготовления сварных соединений (требуется применение различных технологий сварки высоколегированного и низколегированного слоев).

Такой биметаллический материал исследовался нами в лаборатории

таблица 1

Химический состав основного металла (X70) и плакирующего слоя (316L), % масс

Материал	Элемент				
	C	Cr	Ni	Mn	Mo
Сталь X70	0,034	0,173	0,280	1,720	0,004
Сталь 316L	0,022	16,758	11,174	1,594	2,561

таблица 2

Результаты коррозионных испытаний биметалла

№ п/п	Испытания	Результаты	
1	Водородное растрескивание (ВР)	CLR, %	0
		CTR, %	0
2	Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН)	Отсутствие трещин СКРН в плоскости шлифа при нагрузке 90% от фактического предела текучести	
3	Межкристаллитная коррозия	В ходе осмотра наличие трещин не обнаружено	

таблица 3

Химический состав исследуемого металлизационного покрытия

Химический состав покрытия, %	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	B	C	S

ООО «НПЦ «Самара». При этом испытывались соединительные детали из зарубежных сталей: низколегированной марганцовистой X70 (российский аналог 03Г2) и высоколегированной коррозионностойкой 316L (аналог 02X17H12Г2М2), химический состав которых представлен в таблице 1.

Для оценки коррозионной стойкости проводились исследования на стойкость к водородному растрескиванию (ВР) по стандарту NACE TM 0284, сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) по стандарту ASTM G 39, и к межкристаллитной коррозии по ГОСТ 6032. Результаты исследований представлены в таблице 2.

На основании представленных результатов можно сделать вывод, что биметалл обладает высокой коррозионной стойкостью, поэтому применение изделий из биметалла в нефтехимическом машиностроении целесообразно для устройств, работающих в высокоагрессивных средах при высоких температурах и давлениях, что обусловлено прочной металлической связью между слоями биметалла.

Широкое распространение в качестве антикоррозионной защиты в нефтехимическом машиностроении получили различные защитные покрытия. Рассмотрим наиболее известные из них.

6. Металлизационные покрытия применяются для защиты сварных стыков (на трубах с полимерными покрытиями), различного нефтепогружного оборудования, внутренних поверхностей корпусов нефтехимических установок, емкостного оборудования для хранения нефти. Применение методов газоплазменного напыления позволяет наносить на изделия защитные покрытия из различных порошков металлов (алюминий, медь) и различных сплавов (монель, инконель, хастеллой, аустенитные нержавеющие стали типа AISI 316L).

В лаборатории ООО «НПЦ «Самара» оценивались коррозионные свойства металлизационного покрытия на основе системы Fe-Cr-Ni-C, имеющей сложную мартенситно-аустенитную структуру с включениями карбидных фаз, химический состав которого представлен в таблице 3.

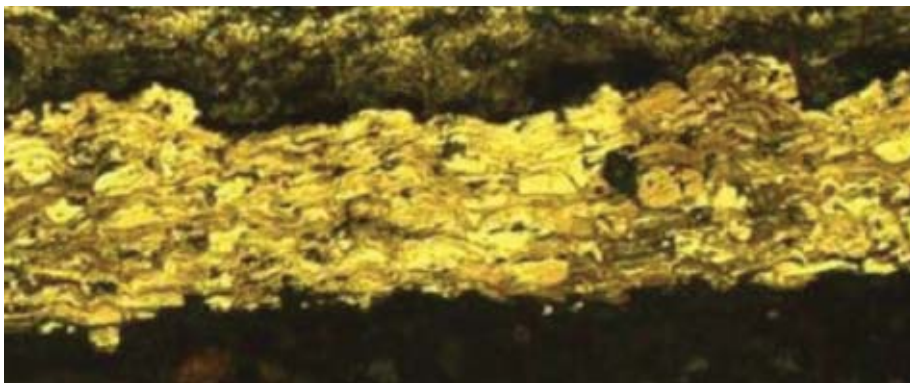
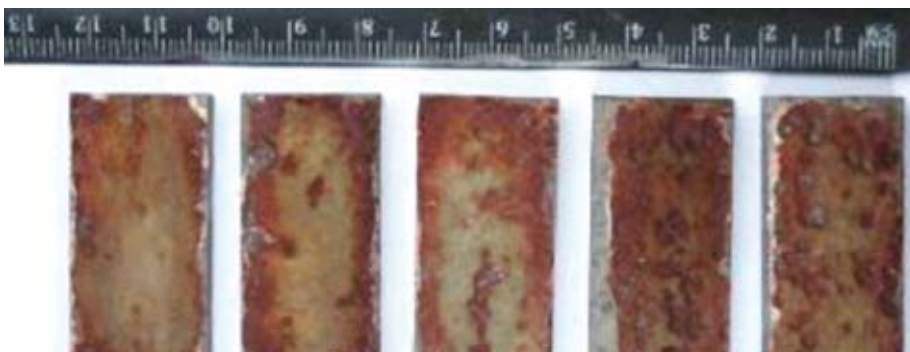

рисунок 1.
Микроструктура сечения мателлизационного покрытия Fe-Cr-Ni-C при увеличении x200

рисунок 2.
Внешний вид образцов после испытания на стойкость к СКРН

Структура покрытия представлена на рисунке 1. В отличие от биметалла мателлизационное покрытие обладает пористостью, что обуславливает более низкие характеристики по сравнению с биметаллом.

Для данного образца оценивались коррозионные свойства на стойкость к водородному растрескиванию (NACE TM 0284), к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (ASTM G39) (рис. 2), к углекислотной коррозии (рис. 3), к межкристаллитной коррозии (ГОСТ 6032), резуль-


рисунок 3.
Внешний вид поверхности образцов после испытания на стойкость к CO₂-коррозии после удаления защитного слоя герметика

таты представлены в таблице 4. Следует отметить, что проведение испытаний межкристаллитной коррозии нельзя считать аттестационными для данного типа покрытий, так как его химический состав не подходит ни к одному классу нержавеющей сталей, но полученные результаты следует принимать во внимание при выборе условий эксплуатации.

Результаты проведенных исследований показывают высокую стойкость к воздействию коррозионно-активных H₂S- и CO₂-содержащих сред, но низкую стойкость к межкристаллитной коррозии. Поэтому использование мателлизационных покрытий целесообразно в средах с содержанием сероводорода и углекислого газа, но не при высокой температуре.

7. Для защиты как внутренней, так и внешней поверхности стальных труб и деталей оборудования используют силикатно-эмалевые покрытия. Данные покрытия предназначены для изделий, работающих при высоких температурах, давлениях, а также в агрессивных и химически активных средах. Силикатно-эмалевые покрытия отличаются высокими барьерными свойствами, стойкостью ко всем коррозионно-активным компонентам транспортируемого флюида, очень высокой температурной стойкостью [6]. Несмотря на превосходные антикоррозионные свойства силикатных эмалей, они обладают одним существенным недостатком – высокой пористостью готового покрытия при нарушении технологии нанесения. По результатам, полученным в ООО «НПЦ «Самара», скорость коррозии силикатно-эмалевого покрытия со сквозными порами в 15 раз превышает скорость общей коррозии аналогичной стали без покрытия (рис. 4). Но в последние годы наблюдается значительное повышение качества силикатно-эмалевых покрытий, разработаны технологии, позволяющие получать беспористые покрытия.

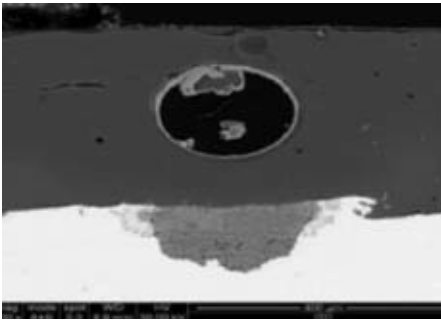
Наружные защитные антикоррозионные покрытия для трубопроводных сетей и емкостного оборудования в основном изготавливаются из полимеров. Наиболее часто используемые покрытия данного вида – это эпоксидные и полиуретановые покрытия.

8. Эпоксидные покрытия (рис. 5) как антикоррозионные пленкообразователи обладают рядом технологических преимуществ при нанесении: низкая вязкость смеси компонентов, отверждаемость как при комнатной температуре,

таблица 4

Результаты коррозионных испытаний мателлизационного покрытия Fe-Cr-Ni-C

№ п/п	Испытания	Результаты	
		CLR, %	CTR, %
1	Водородное растрескивание (ВР)	CLR, %	0
		CTR, %	0
2	Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН)	Отсутствие трещин СКРН в плоскости шлифа при нагрузке 90% от фактического предела текучести	
3	Углекислотная коррозия	Отсутствие карбонатов на поверхности покрытия после лабораторных испытаний	
4	Межкристаллитная коррозия	Полное разрушение покрытия с последующим коррозионным разрушением основного металла, о чем свидетельствует большое количество рыхлых продуктов коррозии	

**рисунок 4.**

Микроструктура силикатно-эмалевого покрытия со сквозной порой и продуктами коррозии (язвой) под ней (x 400)

так и при пониженных температурных режимах (в присутствии катализаторов), минимальная усадка в процессе отверждения, что значительно снижает уровень внутренних напряжений в покрытиях. Кроме того, у эпоксидных покрытий наблюдается хорошая адгезия к различным материалам и электроизоляционные свойства, они допускают возможность их модификации с целью улучшения эксплуатационных характеристик [7].

На основании проведенных нами исследований можно утверждать, что защитные антикоррозионные покрытия на основе эпоксидных и эпокси-новолачных смол обладают высокими барьерными свойствами [8-10]. Данные выводы подтверждаются оценкой изменения свойств после гидротермальных воздействий и автоклавных испытаний. Однако одним из существенных недостатков полимерных покрытий является ограничение по температуре эксплуатации, например для эпоксидных покрытий она редко превышает 80°C. Также при использовании полимерных покрытий высокие требования предъявляются к подготовке поверхности, например степень очистки от окислов оказывает критическое влияние на адгезионную прочность готового покрытия. Методы контроля, а следовательно, и оценочные параметры зависят от типа оборудования, а также от норм, регламентируемых стандартами [9]. При наружной антикоррозионной защите резервуаров особое внимание уделяется оценке стойкости к атмосферной коррозии, при внутренней защите – стойкости к продуктам транспортируемого, либо хранимого флюида. Несмотря на широкое распространение эпоксидных покрытий для защиты нефтехимического оборудования, до сих пор не существует методов лабораторных исследований для прогно-

зирования срока эксплуатации в конкретных условиях.

На основе накопленных статистических данных в ООО «НПЦ «Самара» предложены представленные в таблицах 5 и 6 методики оценки свойств внутренних антикоррозионных полимерных покрытий (ВАКПП), используемых для защиты внутренней поверхности оборудования и трубопроводов [10]. Виды воздействий делятся на механические и физико-химические, и моделируют воздействия на трубопровод, возможные в процессе эксплуатации. В качестве механических воздействий предложено использовать метод прямого удара (в отличие от общепринятого метода обратного удара) [11], а также метод изгиба. В качестве физико-химических методов предложено использовать описанные в ISO 2812 методы гидротермальных воздействий, а также автоклавный тест, разработанный в ООО «НПЦ «Самара» [12,13].

**рисунок 5.**

Общий вид резервуара РВС-5000, окрашенного лакокрасочным покрытием на основе эпоксидного связующего

Полученные с использованием предложенных методов результаты лабораторных испытаний подтверждаются промышленными испытаниями емкостного и трубопроводного оборудования в ОАО «Самаранефтегаз», ООО «ЛУК-ОЙЛ – Западная Сибирь».

*таблица 5***Методы лабораторных испытаний ВАКПП**

Моделируемое воздействие	Вид испытания	Условия проведения испытания	Методика
Ударная нагрузка во время транспортировки, погрузо-разгрузочных и монтажных работах	Удар прямой	Производится прямой удар по покрытой поверхности стенки трубы толщиной 4 мм (диаметр бойка 20 мм) при 23°C и -60°C	ISO 6272
Химическое и физическое воздействие компонентов транспортируемой среды при повышенных температурах и давлении	Выдержка в 3%-ом р-ре NaCl	Выдержка в р-ре NaCl при максимально допустимой температуре эксплуатации в течение 1000 ч в атмосфере воздуха	ISO 2812
	Выдержка в сырой нефти	Выдержка в сырой нефти, либо другом продукте хранения (транспортировки) при максимально допустимой температуре эксплуатации в течение 1000 ч в атмосфере воздуха	ISO 2812
	Автоклавный тест	Выдержка в 5%-ом р-ре NaCl в атмосфере агрессивного газа (0,5 об.% H ₂ S, 5 об.% CO ₂ , 94,5 об.% N ₂) при давлении 10 МПа и максимально допустимой температуре эксплуатации в течение 10 суток. Сброс давления со скоростью не более 2,5 МПа/час. Выдержка в аналогичной среде в течение 24 часов, со скоростью сброса давления 1,5-2,0 МПа/с	Методика *
Механические нагрузки на трубопровод и его деформации при низких и повышенных температурах	Метод изгиба	Плоский образец 25x200 с покрытием изгибается вокруг оправки регламентированного диаметра	API RP 5L7 Appendix 13

* Методика ООО «НПЦ «Самара» [13]

таблица 6

Требования к показателям свойств ВАКПП

Характеристика	Показатели в исходном состоянии	Показатели после испытаний*	Стандарт
Внешний вид	Целостное, гладкое, ровное, полностью отвержденное покрытие без дефектов, непрокрасов, подтеков, шагрени	Отсутствие разрушений. Допускается изменение цвета и потеря блеска	ГОСТ 9.032
Толщина	Рекомендации производителей, равномерность по толщине	Изменение не более 30 %	ISO 2808
Диэлектрическая сплошность, кВ/мм	5	3	ASTM G 62
Адгезионная прочность по методу нормального отрыва, МПа	Не ниже 8	Не ниже 6	ISO 4624
Прочность при прямом ударе, Дж: при 23°C при -60°C	не менее 5 не менее 3	не менее 3 не менее 2	ISO 6272

9. Отдельным классом покрытий, применяемых для антикоррозионной защиты крупногабаритного нефтехимического оборудования (например, нефтехранилищ) и элементов трубопроводов (задвижки, фасонные детали, различные узлы) являются лакокрасочные материалы, изготавливаемые на основе полиуретанов, подразделяющиеся на однокомпонентные и двухкомпонентные [14].

Однокомпонентные полиуретановые покрытия являются влагоотверждающимися и отличаются водо- и химической стойкостью, износостойкостью и хорошей адгезией. В то же время в тяжелых условиях эксплуатации применение однокомпонентных полиуретановых составов не приносило ожидаемых результатов. Отличительная особенность однокомпонентных материалов – полимеризация за счет влаги, содержащейся в воздухе, что позволяет осуществлять нанесение в полевых условиях, при которых трудно создать температурно-влажностные параметры, требующиеся для большинства других полимерных материалов (эпоксидные, эпоксидно-новолачные и др.).

Для двухкомпонентных полиуретановых покрытий характерны высокие барьерные свойства, такие как твердость, износостойкость, водостойкость, химическая стойкость, хорошая адгезия, а также стойкость к УФ-излучению, что позволяет использовать их для антикоррозионной защиты

оборудования, находящейся на открытом воздухе (резервуары, оборудование компрессорно-насосных станций) [15]. Недостатком двухкомпонентных полиуретановых покрытий является низкая эластичность покрытия и трудность получения пигментированных материалов.

Подводя итог, можно сказать, что на сегодняшний день нет универсального метода антикоррозионной защиты объектов нефтехимического машиностроения. Как было показано выше, у всех описанных методов имеются как преимущества, так и недостатки. В свою очередь, степень агрессивности сред на разных этапах нефтехимической переработки сильно варьируется и требует индивидуального подхода. В соответствии с чем выбор типа антикоррозионной защиты должен, в первую очередь, определяться видом оборудования, его габаритами, местом установки, а также параметрами эксплуатации, такими как температура, давление, тип среды, парциальные давления растворенных газов, наличие абразивного износа и др.

Выбор неверного метода защиты от коррозии приводит не только к отказам и простоям используемого оборудования, а также к экономическим потерям и экологическим ущербам.

В настоящее время ведутся работы как по модификации уже имеющихся, так и по разработке новых методов антикоррозионной защиты.

1. Бучнев М. Выбор лакокрасочного покрытия для антикоррозионной защиты объектов нефтегазовой отрасли // Коррозия. ТНГ, 2010. Май. С. 28.
2. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Спр.: Т. 1. М.: Машиностроение, 1987. 688 с.
3. Богатко Л.Г., Булатов А.С., Моисеев В.Б. и др. Защита химического оборудования неметаллическими покрытиями. М.: Химия, 1989. 288 с.
4. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. 211 с.
5. Кузнецов М.В., Новоселов В.Ф., Тугунов П.И., Котов В.Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров // Учебник для вузов. М.: Недра, 1992. 238 с.
6. Казак К.В. Наша цель – надежность // Инновации. 2009. №7. С. 28-31.
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
8. Юдин П.Е., Александров Е.В., Петров С.С., Судаков А.А. Проблемы обеспечения качества антикоррозионной защиты РВС и современные методы квалифицированного комплексного инспекционного контроля // Территория Нефтегаз. 2012. №12. С. 18-23.
9. Юдин П.Е. Технические требования к внутренним антикоррозионным покрытиям нефтепроводных труб // Материалы Междунар. Науч.-техн.конф. «Высокие технологии в машиностроении» (23-25 октября 2013 года). Самара, СамГТУ. 2013. С. 122-124.
10. Юдин П.Е., Александров Е.В., Иоффе А.В. Проблемы обеспечения стабильности качества и методы прогнозирования сроков эксплуатации внутренних антикоррозионных покрытий труб и фасонных изделий // Коррозия Территория Нефтегаз № 5, М.: 2012. С. 12-14.
11. Юдин П.Е., Акулинин А.А. Оценка применимости методов прямого и обратного ударов для определения свойств внутренних антикоррозионных покрытий нефтепроводов // Вестник СамГТУ. Серия Тех. науки. 2013. № 4. С. 92-97.
12. Юдин П.Е., Желдак М.В., Петров С.С. и др. // А.с. 130878 U1 RU: МПК. Б.И. 2006. № В01J 3/04, В01L 1/02.
13. Юдин П.Е., Александров Е.В. Разработка экспресс-метода оценки качества внутренних антикоррозионных покрытий нефтепроводных труб с использованием автоклавного теста // Коррозия. Территория Нефтегаз № 1, 2014. С. 14-17.
14. Кофтык В.А., Полякова М.Н., Листова О.В., Ямский В.А., Воробьева Л.Г. Формирование покрытий на основе полиуретановых ЛКМ // Лакокрасочная промышленность. 2012. Июль.
15. Лившиц М.Л. Лакокрасочные материалы. М.: Химия, 1982. 360 с.