

УДК 678.046:620.197

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЕПРОВОДОВ

В. А. Гольдаде^{1,2}, доктор технических наук, профессор

И. В. Царенко³, кандидат технических наук, доцент

М. П. Кульгейко³, кандидат технических наук, доцент

Е. Н. Волнянко², кандидат технических наук, доцент

¹Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Республика Беларусь

²Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель

³Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь

Рассмотрены основные тенденции использования полимерных материалов для защиты стальных нефтепроводов от аварий, вызываемых их коррозионным разрушением. Дана характеристика материалов, применяемых для защиты трассовых трубопроводов.

Ключевые слова: противокоррозионная защита, трубопроводы, полимеры, покрытия, липкие ленты.

Введение

Происходящие на нефтепроводах аварии приводят к значительным экологическим бедствиям и росту зон чрезвычайных экологических ситуаций. При повреждении нефтепровода формируются нефтегенные потоки, которые через подземное внутриводоемное движение попадают в водоемы и водотоки. Их опасность обусловлена еще и тем, что они не поддаются воздействию поверхностных факторов разрушения – фотохимическому и микробиологическому разложению. Их трудно обнаружить и предотвратить дальнейшее распространение. Учитывая огромную протяженность магистральных и промысловых трубопроводов (например, по России они составляют более 580 тыс. км [1]), эти чрезвычайные ситуации представляют собой огромную экологическую опасность. Ежегодно на трубопроводах происходят тысячи случаев утечки нефти. Так, например, по данным Министерства топлива и энергетики Российской Федерации в среднем в России происходит около 20 тыс. прорывов нефтепроводов в год, т. е. около 55 прорывов в день [2]. Среди этих прорывов ежегодно происходит несколько крупных. В целом по России по разным оценкам на почву разливается от 2 до 10 % добываемой нефти [1, 3]. Если учесть, что в России ежегодно добывают более 300 млн т нефти, то ее потери каждый год составляют от 6 до 30 млн т.

Основной причиной этих аварий (по некоторым источникам до 80 % [1, 4]) является коррозия труб. Особую опасность коррозионного воздействия подтверждает зависимость числа аварий на нефтепроводах от характера местности. Как установлено по опыту нефтепромыслов Западной Сибири, подавляющее большинство аварий происходит на нефтепроводах, проложенных в почвах, обладающих повышенной коррозионной активностью: в болотах (60 % случаев) и на заболоченной местности (26,8 %) [4].

Для защиты трубопроводов от коррозии применяют специальные мероприятия. Согласно ГОСТ Р 51164 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии» и ВСН 008-88 «Строительство магистральных и промышленных трубопроводов. Противокоррозионная и тепловая изоляция» все трубопроводы для транспортировки нефти в обязательном порядке должны быть защищены от коррозии с помощью специальных изоляционных материалов. Принцип их защитного действия заключается в изоляции металлической поверхности трубопровода от почвенного электролита (для подземных трасс) и от влаги и кислорода воздуха (для надземных конструкций), что предотвращает почвенную и электрохимическую коррозию. Для обеспечения эффективной защиты к изоляционным материалам предъявляется достаточно большое количество требований. Они должны обеспечить: водонепроницаемость и сплошность, адгезию к металлической поверхности, электрохимическую нейтральность и химическую стойкость, механическую прочность и термостойкость, а также обладать приемлемыми экономическими свойствами (экономичность и недефицитность компонентов покрытия) и технологическими параметрами (возможность механизировать технологию нанесения покрытия). На сегодняшний день номенклатура материалов, отвечающих этим требованиям защиты, достаточно широка – от битумных мастик до сложных многослойных покрытий, и существует проблема выбора наиболее оптимального решения защиты.

Настоящая работа посвящена анализу материалов, применяемых на сегодняшний день для защиты металла нефтепровода от коррозионного разрушения и препятствующих таким образом росту чрезвычайных экологических ситуаций, вызываемых авариями на нефтепроводных трассах, а также изучению их свойств, структуры и принципа действия.

Полимерные лакокрасочные и эмалевые покрытия

Разнообразие полимерных лакокрасочных и эмалевых покрытий достаточно велико [5]. К ним относятся покрытия на основе дивинилацетилена, различных смол (эпоксидных, полиэфирных, виниловых и т. д.), полиуретанов и др. Лакокрасочные материалы представляют собой сложную композицию, и их защитные свойства зависят от содержащихся компонентов: вида отвердителя, наполнителя, пластификатора, пигмента и модификатора. Лакокрасочные покрытия имеют, как правило, многослойную структуру, включающую улучшающий адгезию грунтовочный слой, увеличивающую механическую прочность шпатлевку и слой эмали и лаков, обеспечивающий стойкость и непроницаемость покрытий.

Из этой группы защитных материалов достаточно широкое распространение получили составы на основе эпоксидной смолы (эмали ЭП 773, ЭП 255); материалы на основе лака этиноль (этинолевые эмали), обладающие большой сплошностью, высоким электросопротивлением, хорошей адгезией к металлу и технологичностью (легко наносятся с помощью пистолетов-распылителей).

Битумные покрытия

Битумные покрытия (мастики и ленты) также являются многокомпонентными системами, содержащими, кроме битумной основы, наполнители и пластификаторы. В качестве основы используют нефтяные битумы строительные, изоляционные и специальные. Наполнитель вводят в состав для повышения механической прочности и вязкости. По виду наполнителя различают мастики: битумно-минеральные, содержащие тонкомолотые горные породы (доломит, известняк, талькомагнезит, асбест); битумно-резиновые, содержащие резиновую крошку (продукт переработки автопокрышек); би-

тумно-полимерные, содержащие различные виды полимерных материалов – атактический полипропилен (битумно-атактическая мастика), низкомолекулярный полиэтилен (битумно-асбополимерная мастика).

Лучшими пластифицирующими компонентами для таких материалов являются полимерные продукты – полидиен и полиизобутилен. Содержание пластификатора определяется рабочей температурой мастики (более низкая температура эксплуатации требует большего содержания пластифицирующих реагентов). Битумные покрытия, как правило, являются составами горячего нанесения: их готовят в битумоварочных котлах при температурах 170–180 °С (размягчение битума и введение рецептурных компонентов). Рабочие температуры нанесения мастики составляют 150–170 °С.

Конструкция противокоррозионных мастичных покрытий, как правило, включает три слоя: грунтовочный, слой мастики и оберточный или армирующий. Битумная грунтовка представляет собой слой растворенного в бензине битума. А в качестве армирующе-оберточных материалов применяют: бризол (битумнорезиновый изоляционный рулонный материал), гидроизол (пропитанный окисленными нефтяными битумами асбестовый картон), бикарул (рулонный материал из смеси битума, каучуков, полиэтилена, наполнителей и пластификаторов), обертки полимерно-дегтебитумные (ПДБ), обертки полимерно-резинодегтебитумные (ПРДБ), нетканый стеклохолст (рулонный материал из перекрещенных стеклянных волокон, склеенных синтетическими связующими – карбомидной смолой, поливинилацетатной эмульсией).

На территории Беларуси основными производителями битумнополимерных мастик для изоляции стальных нефтепроводов являются опытно-экспериментальное производство «Мадикор» при Белорусском дорожном научно-исследовательском институте «БелдорНИИ» (г. Минск) и ООО «Кровальянс» (г. Новополоцк). Предприятие «Мадикор» изготавливает мастики горячего нанесения: битумно-резиновые изоляционные марок МБР-75 и МБР-90 и битумно-полимерные Мадикор-75, Мадикор-90. ООО «Кровальянс» производит битумно-полимерную мастику горячего нанесения ФлекиМаст-Т.

Кроме битумных составов горячего нанесения применяются полимернобитумные материалы холодного нанесения: полимернобитумные ленты, например производимые ЗАО «Промизоляция» (Россия, Н. Новгород) рулонные изоляционные материалы ЛИТКОР (на основе битумной мастики Транскор) и ЛИТЭП (на основе мастики Битеп).

Полимерные ленты

В качестве основы изоляционных полимерных лент применяют в основном поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен (ПЭ) или полипропилен (ПП). При этом различают полимерные ленты холодного нанесения (липкие ленты) и горячего нанесения (термосадочные ленты). Как правило, конструкция изоляционного покрытия с использованием полимерных лент состоит из слоя грунтовки и одного или нескольких слоев полимерной ленты. Кроме этого может применяться еще и слой обертки (бризол, гидроизол, изол и др.). К достоинствам этих материалов относятся высокие электроизоляционные, антикоррозионные и механические свойства в сочетании с пластичностью, водостойкостью, легкостью механической обработки. Такая изоляция долго сохраняет свои свойства на открытом воздухе. Кроме того, производительность работ при изоляции полимерными лентами выше, чем при использовании битумных покрытий.

Полимерные ленты из поливинилхлорида используют на трубопроводах диаметром 1020 мм при температуре перекачиваемого продукта не выше +35 °С, из полиэтилена – на трубах диаметром не более 1420 мм с температурой перекачиваемого продукта не выше +60 °С.

С использованием полимерных лент может применяться комбинированная изоляция, состоящая из грунтовки, слоя мастики и верхнего слоя изоляционной полимерной

ленты. Кроме этого, для предохранения изоляции от механических повреждений в случае прокладки в особо не благоприятных районах (под железнодорожными и автомобильными дорогами, в подводных переходах) применяют дополнительные защитные обертки.

По общепринятому международному стандарту трассовые трубопроводы для нефти, газа и других сред защищают от коррозии специальными покрытиями, которые формируют намоткой на трубы лент на полимерной основе, снабженных клейким слоем [6, 7]. В отличие от покрытий «горячего» нанесения технология изоляции труб лентами с клейким слоем не требует стационарного оборудования и значительного расхода энергии на оплавление полимерного слоя. Процесс «холодной» облицовки позволяет наносить изоляцию на трубы не только в заводских условиях, но и на месте их укладки в траншею, легко поддается автоматизации. Во всем мире известны липкие ленточные материалы для трубоизоляции, выпускаемые фирмами Polyken (США), СПИ-Батиньоль (Франция), Nitto (Япония), Long Products Ltd. (Англия). Они представляют собой полиолефиновые или ПВХ ленты, снабженные клейким слоем на основе каучуков или каучуковых смоляных композиций. В России крупным производителем лент такого типа (торговая марка «Полилен») является ПО «Трубоизоляция».

Стандартная технология нанесения покрытий с помощью липких лент на трубы (в заводских условиях) или на смонтированный трубопровод (при полевом ремонте) состоит из следующих операций:

1) нанесение грунтовочного слоя из жидкого быстросохнущего праймера, который должен хорошо смачивать поверхность трубы и заполнять ее неровности, образуя водонепроницаемый слой; праймер обычно содержит контактные ингибиторы коррозии и бактерицидные добавки;

2) формирование барьерного слоя методом намотки дублированной клеевым слоем ПВХ или ПЭ ленты; клеевой слой содержит ингибиторы коррозии (ИНК) или гидрофобизирующие агенты;

3) намотка наружного слоя, защищающего противокоррозийную изоляцию от механических повреждений при перевозке и монтаже трубопровода; материалом этого слоя служит толстая (до 0,5 мм) ПЭ пленка – носитель клейкого покрытия.

Нанесение изоляции осуществляют с помощью специального оборудования, обеспечивающего намотку лент внатяг без складок, внахлестку в 15–25 мм. Схема формирования защитного покрытия показана на рисунке 1. Нанесение покрытий при полевом ремонте трубопроводов осложнено необходимостью подъема на опоры стыков трубопровода, которые предварительно выкапывают из грунта до обнажения нижней части трубы. Подъем осуществляют с помощью домкратов или надувных воздушных мешков. По критерию затрат времени и труда операция подъема трубопровода более эффективна, чем удаление грунта из-под него.

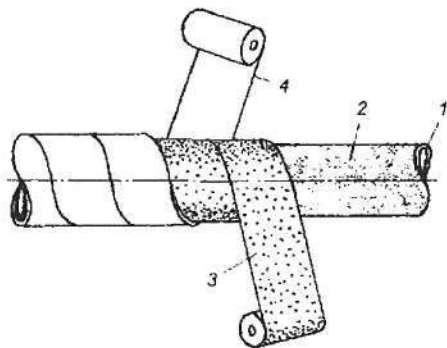


Рисунок 1 – Формирование на трубопроводе покрытия на основе липких полимерных лент: 1 – стальной трубопровод; 2 – слой грунтовки; 3 – барьерное покрытие; 4 – защитный слой

Методология введения ингибиторов коррозии (преимущественно – контактных) в грунтовочный слой аналогична модифицированию ингибиторами лакокрасочных покрытий. В клеевой состав барьерного слоя вводят ИнК, представляющие собой смесь солей циклогексиламина и синтетических жирных кислот или смесь гетероалкилированных аминов [8], эфир на основе смеси алкенилантарных кислот и этиленгликоля с кислотным числом 80–250 мг КОН/г [9]. Часто компонентами клеевой композиции служат вещества, замедляющие коррозию и одновременно являющиеся гидрофобизаторами клеевого соединения, например, гетероциклические полимеры с третичным азотом [10], а также просто гидрофобизаторы, например, продукты конденсации метилсилантриазола и фенилсилантриазола [11]. Разработаны оригинальные технологии введения ингибиторов коррозии в клеевой слой в процессе изготовления липкой ленты. Так, клеевой слой на ленте-носителе, нагретый до вязкотекучего состояния, предложено охлаждать в газовой технологической среде, насыщенной парами ингибитора коррозии [12]. В клеевой состав наружного слоя изоляции ингибиторы коррозии обычно не вводят.

В изоляционные материалы, выпускаемые фирмой Polyken, вводят еще один дополнительный слой. После нанесения грунтовочного слоя на трубу наматывают полиэтиленовую ленту с клейким слоем. Далее методом распыления формируют изолирующий слой на основе полиуретановой пены, на который еще дополнительно наносят защитное покрытие из полиэтиленовой ленты с липким слоем (рисунок 2).

Слой из полиуретановой пены придает системе водонепроницаемость и увеличивает надежность закрепления на трубе пенополиуретановой облицовки. Такая система эффективно защищает трубы, уложенные в грунт.

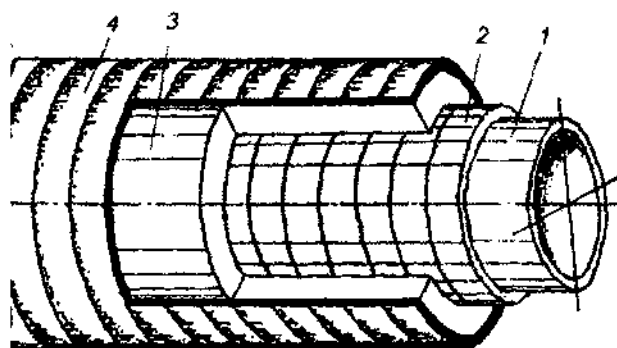


Рисунок 2 – Структура Polyken Foom Insulation System:
1 – стальная труба; 2 – противокоррозионное покрытие;
3 – полиуретановая изоляция; 4 – защитное покрытие

Ингибиторы коррозии целесообразно вводить и в грунтовочный слой, и в клеевой слой ленты, из которой формируют противокоррозионное покрытие, а также в полиуретановую изоляцию. В последнем случае вспенивание полиуретановой массы осуществляют газовой средой, насыщенной парами ингибитора коррозии.

Заключение

Покрытия и пленки (ленты) на основе крупнотоннажно выпускаемых полимеров и ингибиторов коррозии, давно ставшие традиционной продукцией химической промышленности, имеют сегодня достаточно достоинств, что подтверждено опытом защиты от коррозии. Вопрос, какой вид изоляции в ближайшем будущем станет более эффективным в технико-экономическом плане, остается дискуссионным. Ответ на него может дать только время. Пока же очевидно, что для борьбы с коррозией в нефтяной и газовой промышленности нужна широкая номенклатура полимерных покрытий и лент.

Каждый их вид должен занять свою нишу в арсенале средств защиты от коррозии, обеспечивая снижение риска чрезвычайных ситуаций и экологических катастроф. Чем более обширным будет этот арсенал, тем меньше ущерба принесет коррозия.

Литература

- 1 Владимиров, В. А. Аварийные и другие несанкционированные разливы нефти / В. А. Владимиров, П. Ю. Дубнов // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 217–229.
- 2 Минаев, Е. В. Экологические проблемы нефтяной промышленности России и некоторые подходы к их решению по опыту Всероссийских учений / Е. В. Минаев, Е. С. Кулаков // Трубопровод. транспорт нефти. – 1995. – № 9. – С. 31–32.
- 3 Слащева, А. В. Источники загрязнения окружающей среды нефтепродуктами / А. В. Слащева // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. – 1997. – Вып. 9. – С. 54–59.
- 4 Анализ причин аварий на промысловых нефтепроводах Западной Сибири / С. В. Волочков [и др.] // Морские и арктические нефтегазовые месторождения и экология : сб. науч. тр. – М. : РАО Газпром, 1996. – С. 26.
- 5 Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров : учеб. для вузов / И. В. Кузнецов [и др.]. – М. : Недра, 1992.
- 6 Goldade, V. A., Pinchuk L. S., Makarevich A. V., Kestelman V. N. Plastics for Corrosion Inhibition. – Berlin : Springer Verlag, 2005.
- 7 Пинчук, Л. С. Ингибированные пластики / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде, А. В. Макаревич. – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 2004.
- 8 Клеевая композиция для липких изоляционных лент : пат. РБ 6083, С 09 J 7/02 / Л. С. Пинчук, И. В. Царенко, В. А. Гольдаде [и др.] ; опубл. 2004.
- 9 Клей для липких лент : а. с. СССР 1652326, С 09 J 7/02 / С. В. Безруков, Ю. И. Вороневцев, В. А. Гольдаде [и др.] ; опубл. 1991.
- 10 Polymeric adhesive and anti-corrosion agents : EP 471336, С 09 J 8/02 / I. Ahmed, T. W. Johnson, H.L. Hsieh. Publ. 1992.
- 11 Липкая лента : пат. РФ 1709724, С 09 J 7/02 / А. Н. Мясничева, Н. А. Суклясян, А. И. Храковский, С. А. Крехотень ; опубл. 1995.
- 12 Способ получения клейкой ленты : пат. РБ 6600, С 09 J 7/02 / Л. С. Пинчук, Н. И. Тишков, В. А. Гольдаде [и др.] ; опубл. 2004.

Поступила в редакцию 04.11.2015

V. A. Goldade, I. V. Tsarenko, M. P. Kulheika, E. N. Volnyanko
POLYMER MATERIALS FOR OIL-PIPE LINES PROTECTION

Basic tendencies of the polymer materials developing for metal oil-pipe lines protection against corrosion were considered. The description of modern generation of the polymer materials for oil-pipe lines protection was done.