

УДК 622.4.076:620.197.6

КОМПОЗИЦІЙНІ БІОСТІЙКІ ІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ПІДЗЕМНИХ ТРУБОПРОВОДІВ

М.С. Полутренко¹

Розроблено рецептури модифікованих праймерів і бітумно-полімерних мастик інгібіторами корозії різних класів органічних сполук та вивчено їх характеристики. Встановлено вплив природи інгібітора на гідрофобність базової мастики та композицій модифікованих мастик у дистильованій та морській воді. Визначено бактерицидну активність досліджуваних інгібіторів корозії з класу ароматичних амінів та четвертинних амонійних солей. З участю даних інгібіторів отримано зразки модифікованих мастик й досліджено їх мікробну стійкість згідно з ДСТУ 3999-2000. Отримано захисні композиційні ізоляційні покриття, стійкі до руйнівного впливу корозійно-небезпечних мікроорганізмів, що призведе до підвищення протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних трубопроводів.

Ключові слова: корозія, трубопроводи, композиційні матеріали, інгібітор.

Аналіз стану наявних досліджень та публікацій. Одним із стратегічних напрямів забезпечення енергетичної та екологічної безпеки нашої держави є проблема підвищення ефективності протикорозійного захисту підземних трубопроводів. На сьогодні в Україні експлуатується значна кількість магістральних трубопроводів, термін служби яких перевищує 30 років, що потребує значного збільшення витрат матеріальних і фінансових ресурсів на їх експлуатацію та підтримку проектних параметрів функціонування. Пошкодження металу підземних трубопроводів переважно мають корозійно-механічну природу (рис. 1; а, б). Це великі корозійні пошкодження (див. рис. 1, а), які виникають у місцях порушення ізоляції і зумовлені корозійною активністю ґрунтів та локальні корозійно-механічні пошкодження у вигляді поверхневих каверн (див. рис. 1, б), що виникають у разі пошкодження металу труби дією блукаючих струмів. Наявні також тріщиноподібні дефекти в матеріалі труби, що виникають внаслідок експлуатаційних навантажень.



Рис. 1. Корозійні пошкодження підземних трубопроводів

Крім корозійно-механічної природи, пошкодження труб підземних трубопроводів мають також біологічну компоненту, яка полягає в деструкції захисного ізоляційного покриття під дією асоціацій ґрунтових мікроорганізмів [1-3].

Ґрунтові мікроорганізми можуть зумовлювати корозію металу шляхом безпосереднього впливу на кінетику електродних реакцій, продукування речовин у процесі метаболізму, які спричиняють корозію, а також створення на поверхні металу умов для появи концентраційних електрохімічних елементів. У процесі біокорозії під дією ґрунтових мікроорганізмів пошкоджується як зовнішня, так і внутрішня поверхні трубопроводу з утворенням наскрізних руйнувань (рис. 2).



Рис. 2. Біокорозійні пошкодження внутрішньої поверхні трубопроводу діаметром 89 мм [4]

Для захисту металу трубопроводів від корозійних уражень пропонують широкую номенклатуру ізоляційних покриттів, яка постійно оновлюється. Попри сучасні види ізоляції (поліуретанової, поліепоксидної, тришарової поліетиленової) домінуючі позиції в нафтогазовому комплексі України зберегли менш популярні, проте "традиційні", мастикові та мастиково-стрічкові покриття на нафто-бітумній основі, частка яких в газовому секторі економіки перевищує 94 % (94,6).

Виділення невирішених частин проблеми. Під час застосування сучасних мастикових і мастиково-стрічкових покриттів для ізолювання сталевих труб і магістральних трубопроводів нафтогазового комплексу України не враховують фактори мікробіологічної стійкості протикорозійних покриттів до тривалої дії мікроорганізмів у підземному середовищі. Зазначена ситуація призводить до ризику виникнення екологічно-небезпечних ситуацій внаслідок істотного погіршення техніко-експлуатаційних параметрів нафто-бітумних мастик і систем мастико-стрічкової ізоляції, спричиняючи корозійні руйнування з витокм транспортованих продуктів і забруднення навколишнього середовища. Реалії структури виробництва і застосування протикорозійних матеріалів для ізолювання різних типів магістральних і комунальних трубопроводів в Україні не дають змогу відмовитися на найближчі 5-10 років від дешевих і доступних нафто-бітумних покриттів. З огляду на це, вдосконалення бітумно-полімерних мастик з метою надання їм якісно нових властивостей залишається актуальною проблемою як у науковому, так і прикладному аспектах.

На сьогодні найдієвішим засобом протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних трубопроводів є розроблення композиційних біостійких ізоляційних матеріалів введенням до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів).

¹ проф. М.С. Полутренко, д-р техн. наук – Івано-Франківський НТУ нафти і газу

Роль біоцидів зводиться не тільки до стабілізації електрохімічної ситуації, але й до пригнічення протягом тривалого часу життєдіяльності ґрунтових корозійно-небезпечних мікроорганізмів. У зв'язку з викладеним вище, метою дослідження є розроблення композиційних біостійких ізоляційних матеріалів на базі бітумно-полімерної мастики поліфункціональними інгібіторами корозії, впровадження яких у теперішню практику переізоляції діючих трубопроводів сприятиме підвищенню ефективності протикорозійного захисту та рівня екологічної безпеки об'єктів нафтогазового комплексу.

Виклад результатів проведеного дослідження. На основі аналізу вітчизняного та зарубіжного досвіду використання біоцидів для модифікації захисних ізоляційних матеріалів [4-8], сформульовано основні вимоги до вибору біоцидів [9], які враховано у розробленні композиційних ізоляційних матеріалів. Основою для композицій ізоляційних захисних матеріалів слугувала бітумно-полімерна мастика МБП-Д-1. Основним чинником, який визначає захисну здатність ізоляційних покриттів, є їх адгезійні характеристики. З метою їх підвищення, на першому етапі досліджень розроблено рецептури модифікованих праймерів і мастик інгібіторами корозії різних класів органічних сполук. Експериментально встановлено, що модифіковані праймери "МП2", "МП3" і "МП6", порівняно з базовим праймером "П", володіли вищою адгезією мастики до заґрунтованого металу на 46,0, 36,0 і 16,0 % відповідно, що пов'язано, ймовірно, зі зміною структури мастики. Розроблено композиції модифікованих мастик із введенням інгібітора корозії з класу амінів до базової мастики "Б" в області концентрації 0,03-0,2 % мас. та вивчено їх характеристики (табл. 1).

Табл. 1. Характеристики композицій модифікованих мастик інгібітором з класу амінів

Рецептура	Температура розм'якшення, °С	Глибина проникнення голки за 20 °С, 0,1 мм	Розтяг за 20 °С, мм
МБП-Д-1 "Б"	96	20	9,7
Б + 0,03 % Инг. 3	98	19	7,1
Б + 0,05 % Инг. 3	93	19	9,3
Б + 0,1 % Инг. 3	95	20	10,0
Б + 0,2 % Инг. 3	94	28	11,0

На основі результатів експериментальних досліджень вибрано оптимальний вміст інгібітора в модифікованих мастиках, який становив 0,1 % мас. На основі модифікованого праймера "МП3" розроблено композиційні ізоляційні матеріали різного складу і вивчено їх характеристики (табл. 2). Діапазон зміни концентрації інгібітора "Инг. 3" у композиційних матеріалах становив від 0,03 до 0,3 мас. %. При цьому вважається, що міцність композиційного матеріалу нечутлива до зміни концентрації досліджуваного інгібітора.

Встановлено, що для праймера "МП3" та модифікованої базової мастики (Б) інгібітором "Инг. 3" концентрацією 0,1 % мас. спостерігалася покращення адгезії мастики до заґрунтованого металу на 36,0 % та підвищення адгезії стрічки до мастики на 13,3 %. На основі проведених експериментальних випробувань отримано кількісні дані, які підтверджують підвищені протикорозійні характеристики композиційного ізоляційного матеріалу на базі мастики МБП-Д-

1 (Б), модифікованої інгібітором із класу амінів. Цей інгібітор добре суміщається з бітумно-полімерною основою, підсилюючи її захисний ефект.

Табл. 2. Характеристики композицій модифікованих мастик

Праймер	Мастика	Адгезія стрічки до мастики, Н/мм	Адгезія мастики до заґрунтованого металу, Н/мм ²	Загальна товщина захисного покриття, мм	Міцність під час удару за 20 °С, Дж
П	Б	1,5	0,50	4,3	15
МП3	Б+0,03 % Инг. 3	1,5	0,50	4,2	15
МП3	Б+0,05 % Инг. 3	1,7	0,52	4,2	15
МП3	Б+0,1 % Инг. 3	1,7	0,68	4,2	15
МП3	Б+0,2 % Инг. 3	1,4	0,50	4,3	15
МП3	Б+0,3 % Инг. 3	1,6	0,48	4,2	15

Приготовлено рецептури композиційних ізоляційних покриттів з однаковим інгібітором, введеним як до складу праймера, так і до складу мастики, а також різною комбінацією інгібіторів у складі праймерів і в складі мастик і вивчено їх характеристики (табл. 3).

Табл. 3. Характеристики композицій ізоляційних покриттів

Праймер	Мастика	Адгезія стрічки до мастики, Н/мм	Адгезія мастики до заґрунтованого металу Н/мм	Загальна товщина захисного покриття, мм	Міцність при ударі при 20 °С, Дж
П	Б	1,5	0,50	4,3	15
МП3	Б+0,1 % Инг. 3	1,7	0,68	4,2	15
МП2	Б+0,05 % Инг.3	1,7	0,61	4,2	15
МП2	Б+1,0 % Инг.2	1,4	0,62	4,3	15
МП2	Б+0,1 % Инг. 5	1,7	0,50	4,7	18
МП2	Б+0,5 % Инг.6	1,6	0,61	3,7	15
МП6	Б+0,1 % Инг.6	1,7	0,62	4,3	15
МП3	Б+0,1 % Инг.6	1,55	0,52	4,2	15

Аналіз отриманих результатів показав, що адгезія стрічки до мастики практично не залежить від рецептури композицій ізоляційного покриття. Водночас, адгезія мастики до заґрунтованого металу була вищою, порівняно з базовою композицією для рецептур МП3+"Инг. 3" і МП6+"Инг. 6" на 36,0 і 24,0 % відповідно. Отже, введення інгібіторів "Инг. 3" і "Инг. 6" як до складу праймера, так і до складу мастики дає змогу отримувати композиційні ізоляційні покриття з вищими адгезійними показниками і пластичними властивостями.

Одним із показників ефективності використання композиційних ізоляційних матеріалів на бітумно-полімерній основі є водонасичення, оскільки визначає гідрофобність мастики, діелектричні властивості композиційного покриття та, в підсумку, техніко-експлуатаційні параметри і довговічність експлуатації. Проведено три серії дослідів з вивчення водонасичення базової та композицій модифікованих мастик інгібіторами "Инг. 3" і "Инг. 6" у дистильованій та морській воді (рис. 3, 4).

Експериментально встановлено вплив природи інгібітора на гідрофобність мастик у дистильованій воді. Модифікація базової мастики інгібіторами "Инг. 3" і "Инг. 6" сприяє зниженню втрат маси мастик за контакту з водою май-

же вдвічі. При цьому інгібітор, сорбуючись на поверхні бітумно-полімерної основи, ймовірно, утворює нову структуру з підвищеною гідрофобністю.

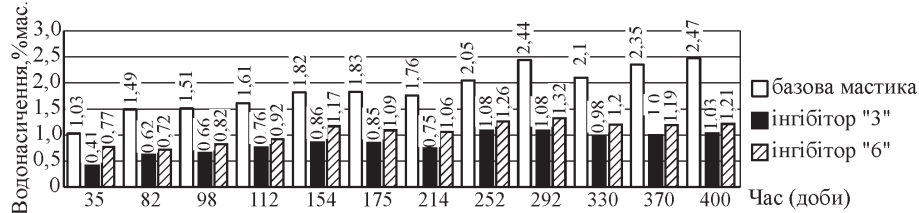


Рис. 3. Вплив природи інгібітора на водонасичення базової мастики та композицій модифікованих мастик у дистильованій воді

Отримані результати мають важливе практичне значення, оскільки вони допоможуть цілеспрямовано отримувати композиції модифікованих мастик за експлуатації у перезволожених ґрунтах. Водонасичення мастик базової і модифікованих у морській воді є значно нижчим, ніж у дистильованій воді. Так, за однаковий проміжок часу (292 доби) водонасичення базової мастики майже в 4 рази нижче в морській воді, порівняно з дистильованою водою (див. рис. 4). Отримані результати є важливими з практичної точки зору, оскільки це відкриває ще одну грань для використання композицій модифікованих бітумно-полімерних мастик як у морській воді, так і в сильномінералізованих ґрунтах, вміст солей в яких перевищує 4%.

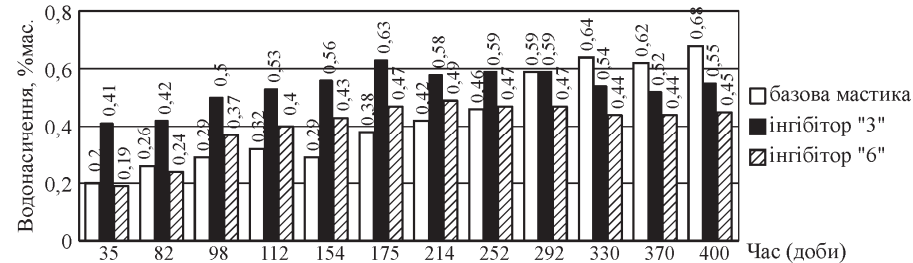


Рис. 4. Вплив природи інгібітора на гідрофобність мастик у морській воді

Для підвищення надійності та тривалості експлуатації підземних нафтогазопроводів, покритих ізоляційними матеріалами на базі мастикових покриттів, потрібною умовою є їх біостійкість до дії ґрунтових корозійно небезпечних мікроорганізмів, яка досягається введенням біоцидів до складу ізоляційних матеріалів. Предметом проведених досліджень були органічні інгібітори з класів амінів та четвертинних амонійних солей, які можуть виступати компонентами інноваційних композицій інгібуючих систем. Методом дифузії в агаризоване середовище, засіяне культурами вугледеньокиснювальних (ВОВ) та денітрифікувальних (ДНБ) бактерій, проведено дослідження бактерицидної активності цих інгібіторів корозії [10]. З участю досліджуваних інгібіторів корозії отримано зразки модифікованих мастик на базі заводської мастики й досліджено їх мікробну стійкість згідно з ДСТУ 3999-2000 [11]. Експериментально встановлено: бітумно-полімерні ізоляційні мастики, модифіковані інгібіторами корозії "Інг.

3" і "Інг. 6" є біостійкими до дії ВОВ, ДНБ і сульфатвідновлювальних (СВБ) бактерій, що дає змогу отримувати на їх основі захисні композиційні ізоляційні покриття, які будуть стійкими до руйнівного впливу ВОВ, ДНБ і СВБ бактерій. Отримання біостійких модифікованих мастик з участю нітрогеновмісних інгібіторів корозії з підвищеною гідрофобністю та розроблення та практична реалізація композиційних біостійких протикорозійних покриттів на бітумно-полімерній основі є одним із шляхів вирішення важливої еколого-технологічної проблеми підвищення протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних газонафтопроводів.

Висновки. Розроблено рецептури нових композицій бітумно-полімерних ізоляційних покриттів на основі модифікованих праймерів і мастик інгібіторами корозії різних класів органічних сполук та вивчено їх характеристики. Експериментально встановлено вплив природи інгібітора на гідрофобність базової мастики та композицій модифікованих мастик у дистильованій і морській воді. Визначено бактерицидну активність досліджуваних інгібіторів корозії з класу ароматичних амінів та четвертинних амонійних солей. З участю цих інгібіторів отримано зразки модифікованих мастик на базі заводської мастики й проведено дослідження їх мікробної стійкості згідно з ДСТУ 3999-2000. Експериментально встановлено біостійкість захисних композиційних ізоляційних матеріалів до руйнівного впливу корозійно небезпечних ґрунтових мікроорганізмів, що приведе до підвищення протикорозійного та мікробіологічного захисту підземних трубопроводів.

Література

1. Андреев К.І. Мікробна корозія підземних споруд / К.І. Андреев, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін. – К. : Вид-во "Наук. думка", 2005. – 258 с.
2. Козлова І.П. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти / І.П. Козлова, О.С. Радченко, Л.Г. Степура та ін. – К. : Вид-во "Наук. думка", 2008. – 527 с.
3. Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты / И.В. Стрижевский. – М. : Изд-во "Металлургия", 1986. – 112 с.
4. Кушнарченко В.М. Бикоррозия стальных конструкций / В.М. Кушнарченко, Ю.А. Чирков, В.С. Репях и др. // Вестник Оренбургского государственного университета : науч.-практ. журнал. – 2012. – № 6 (142)/июнь. – С. 160-164.
5. Андерсен Р.К. Бактерициды для борьбы с биокоррозией в нефтяной промышленности / Р.К. Андерсен, С.М. Эфенди-заде. – М. : Изд-во ВНИИОЭНГ, 1989. – 11 с.
6. Booth G.H. Criteria of soil aggressiveness towards buried metals / G.H. Booth, A.W. Cooper, A.K. Tiller // Br. Corros. J. – 1968. – Vol. 2. – Pp. 104-118.
7. Connel W.E. Sulfatereduction in oil: effects of redoxpotential and pH / G.H. Booth, W.H. Jr. Patrick, A.W. Cooper, A.K. Tiller // Science. – 1968. – Vol. 159. – № 3810. – Pp. 86-89.
8. Липович Р.Н. Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения / Р.Н. Липович, А.А. Гоник, К.Р. Низамов. – М. : Изд-во ВНИИОЭНГ, 1977. – 46 с.
9. Крижанівський Є.І. Забезпечення мікробіологічної стійкості бітумно-полімерного ізоляційного покриття / Є.І. Крижанівський, Я.І. Федорович, М.С. Полутренко та ін. // Розвідка та розроблення нафтових та газових родовищ : зб. наук. праць. – 2009. – № 3(32). – С. 72-79.
10. Полутренко М.С. Біостійкість інгібіторів корозії-біоцидів, складових комплексу протикорозійного захисту лінійної частини нафтогазотранспортної системи України / М.С. Полутренко, А.І. Плященко-Новохатний // Науковий вісник НУБіП України : зб. наук. праць. – К. : Вид-во НУБіП України. – 2014. – № 1(36). – С. 61-65.
11. ДСТУ 3999-2000. "Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість". – К. : Вид-во Держстандарту України, 2001. – 16 с.

Надійшла до редакції 21.04.2016 р.

Полутренко М.С. Композиционные биостойкие изоляционные материалы для противокоррозионной защиты подземных трубопроводов

Разработаны рецептуры модифицированных праймеров и битумно-полимерных мастик ингибиторами коррозии различных классов органических соединений и изучены их свойства. Установлено влияние природы ингибитора на гидрофобность базовой мастики и композиций модифицированных мастик в дистиллированной и морской воде. Определена бактерицидная активность исследуемых ингибиторов коррозии из класса ароматических аминов и четвертичных аммонийных солей. С участием данных ингибиторов получены образцы модифицированных мастик и исследована их микробная устойчивость согласно ДСТУ 3999-2000. Получены защитные композиционные изоляционные покрытия, устойчивые к разрушительному воздействию коррозионно опасных микроорганизмов, что приведет к повышению противокоррозионной и микробиологической защиты подземных трубопроводов.

Ключевые слова: коррозия, трубопроводы, композиционные материалы, ингибитор.

Polutrenko M.S. Biostability Composite Insulation for Materially Corrosion Protection of Underground Pipelines

The compounding of modified primers and bitumen-polymer mastic corrosion inhibitors of different classes of organic compounds and their properties were studied. The influence of the nature of the inhibitor on the hydrophobicity of the base compositions of modified mastic and mastic in distilled water and sea water. Bactericidal activity study identified corrosion inhibitors from the class of aromatic amines and quaternary ammonium salts. With samples of modified mastic inhibitors involving data are received and their microbial stability according to DSTU 3999-2000 is investigated. Composite insulating protective coating resistant to the ravages of corrosive of dangerous microorganisms that lead to increased corrosion and microbiological protection of underground pipelines is obtained.

Keywords: corrosion, pipelines, composites inhibitor, protection.

УДК 621.791.052

ОЦІНЮВАННЯ СПОСОБІВ ЗВАРЮВАННЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ОТ4

В.М. Палаш¹, А.Р. Дзюбик², Р.В. Палаш³, І.Б. Назар⁴

Досліджено вплив різних способів аргонодугового зварювання вольфрамовим електродом: у неперервному режимі у контрольованій атмосфері; у неперервному режимі із місцевим струменевим захистом; імпульсно-дугове із місцевим струменевим захистом; із електромагнітним коливанням дуги за струменевого захисту аргоном; а також електронно-променевого зварювання на насичення зварних з'єднань сплаву ОТ4 воднем, їх мікроструктуру та стійкість до крихкого руйнування. Методом заміру локальної ТЕРС у зварних з'єднаннях виявлено три ділянки, збагачені воднем, що негативно впливає на їх тріщиностійкість.

Ключові слова: титановий сплав, водень, способи зварювання, зварний шов, зона термічного впливу, мікроструктура сплаву.

Вступ. Основні переваги титанових сплавів перед іншими конструкційними матеріалами полягають головним чином у високій питомій міцності і

жароміцності за температури до 600 °С, а також у високій корозійній тривкості у більшості агресивних середовищ. Тому зварні конструкції зі сплавів титану набули широкого застосування у різних галузях техніки. Сплав ОТ4 належить до псевдо α-сплавів з невеликою кількістю β-фази. Він має досить високу міцність не тільки за низької, але короткочасно і за температури до 750 °С [1]. Негативно впливає на властивості зварних з'єднань низька теплопровідність сплавів титану, що спричиняє істотний перегрів металу колошовної зони з утворенням досить крупнозернистої мікроструктури та виникнення значних залишкових напружень, що сприяє сповільненому руйнуванню під час експлуатації конструкцій. Відомо, що водень, який знаходиться у сплавах титану в атомарному стані, може істотно знижувати величину критичних напружень, що викликають таке руйнування зварних з'єднань [2]. Шкідливий вплив водню на властивості титану і його сплавів посилюється його перерозподілом у колошовній зоні під час зварювання, що спричиняє зростання його локальних концентрацій та внутрішніх напружень у певних ділянках з'єднання. Через це проблема дослідження розподілу водню у зварних з'єднаннях титанових сплавів є актуальною.

Матеріали і методи. У роботі досліджено вплив різних способів зварювання сплаву ОТ4 на газонасичення зварних з'єднань воднем, їх мікроструктуру та стійкість до крихкого руйнування. Для порівняння вибрано такі способи аргонодугового зварювання вольфрамовим електродом: у неперервному режимі у контрольованій атмосфері; у неперервному режимі із місцевим струменевим захистом; імпульсно-дугове із місцевим струменевим захистом; із електромагнітним коливанням дуги за струменевого захисту аргоном; електронно-променевого аргонодугового зварювання здійснено на установці УКСМ-2, а також на установці, змонтованій на базі головки АБС. Як джерело живлення використано випрямляч ВСВУ-315. Зварювання із електромагнітними коливаннями дуги реалізовано шляхом накладання на дугу зовнішнього поперечного магнітного поля, що створювалось спеціальною приставкою, змонтованою на зварювальній головці. Електронно-променевого зварювання здійснено на установці ЕЛУ-1¹.

Для зварювання використано аргон марки "А", вологість якого контролювали вологоміром "Байкал-3". Усі дослідження виконано на листовому товщиною 2 мм титановому сплаві ОТ4, із вмістом 3,7 % Al і 1,6 % Mn. Перед зварюванням поверхню зразків зачищали шабером, а потім знежирювали бензином і спиртом. Під час зварювання відбувалось наскрізне проплавлення листових зразків на режимах, що забезпечували добре формування швів за швидкості зварювання 21 м/год.: $I_{зв}=155...165$ А; $U_{дв}=10...11$ В. За імпульсно-дугового зварювання співвідношення часу паузи до часу імпульсу змінювалось від 1 до 3. Вміст водню у зварних з'єднаннях визначено методом відновлювального плавлення у потоці газу-носія на спеціальній установці РН-2. Зварювання із електромагнітними коливаннями дуги здійснено за частоти реверсування зовнішнього поперечного магнітного поля 3 Гц. Механічні властивості зварних з'єднань як під час короткочасних, так і статичних випробуваннях оцінювали згинанням зразків із втомною тріщиною. З метою підвищення жорсткості нап-

¹ Зварювання зразків здійснювалося за участі канд. техн. наук Ю.А. Шалімова та інж. А.Д. Левицької.

¹ проф. В.М. Палаш, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка";

² доц. А.Р. Дзюбик, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка";

³ доц. Р.В. Палаш, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка";

⁴ доц. І.Б. Назар, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка"