Тема 5. Антикоррозионная защита нефтяных резервуаров

Вводные замечания

Вопрос 5.1 назначение и конструктвные особенности нефтяных резервуаров

5.1.1 Материалы элементов конструкции резервуаров

5.1.2 Сырьевые резервуары

5.1.3 Технологические резервуары

5.1.4 Товарные резервуары

5.1.5 . Очистные резервуары

5.1.6. Аварийные резервуары

5.1.7. Резервуары магистрального транспорта

Вопрос 5.2. Методы противокоррозионной защиты внутренних стенок стальных резервуаров для сбора и храненения нефтей и нефтепродуктов

5.2.1. Технологические методы снижения коррозионной агрессивности хранимой в резервуарах нефти

5.2.2. Применение защитных покрытий

5.2.3. Электрохимическая защита (ЭХЗ)

5.2.4. Применение ингибиторов коррозии

5.2.5. Объем противокоррозионной защиты резервуаров различного технологического назначения и конструктивного исполнения

Вопрос 5.3. Лакокрасочные материалы и система защитных покрытий на их основе

5.3.1. Лакокрасочные материалы (ЛКМ) и их характеристика

5.3.2. Основы защитных свойств лакокрасочных и полимерных покрытий

5.3.3. Классификация лакокрасочных материалов и покрытий

5.3.4. Игибированные ЛКМ

5.3.5. Металлонаполненные защитные покрытия

5.3.6. Металлополимерныне защитные покрытия

Вопрос 5.4. электрохимическая защита днища и нижних поясов нефтяных

резервуаров

Вопрос5.5. Применение ингибиторов коррозии для защиты внутренней поверхности резервуаров

Вопрос 5.6. Основные принципы комплексной защиты от коррозии резервуаров

Вопрос 5.7. Защита от коррозии резервуара на нефтепромыслах РБ

5.7.1. Аллюминевая крыша для резервуаров

Вопрос 5.8 Ущерб от коррозии и экономические оценки эффективности противокоррозионной защиты стальных резервуаров РВС

Тема 5
Антикоррозионная защита нефтяных резервуаров
Вводные замечания

Стальные резервуары различной вместимости, предназначенные для сбора и оперативного хранения нефти, являются важным элементом в технологическом процессе ее добычи, подготовки и магистрального транспорта. Вместе с тем, они используются для предварительного обезвоживания нефти, а также как буферные или резервные емкости при магистральном транспорте нефти, для сбора и хранения различных нефтепродуктов.

Нефтяная и другие отрасли промышленности (добывающие, перерабатывающие и использующие нефть и нефтепродукты) нуждаются в резервуарах различной конструкции и технологического назначения (со стационарными кровлями, понтонами и плавающими крышами). Резервуары размещают и эксплуатируют в различных географических районах страны, отличающихся климатическими, грунтовыми и сейсмическими условиями.

Стальной цилиндрический вертикальный резервуар с относительно тонкими стенками - весьма уязвимый в технологическом и экологическом отношении объект, подвергающийся во время эксплуатации различным внутренним и внешним воздействиям, в первую очередь - коррозии, точнее коррозионному утоньшению его стенок под влиянием агрессивной нефти и ее компонентов: воды и различных газообразных примесей. Наиболее опасен сероводород, который в настоящее время содержится в большинстве добываемых нефти Западной Сибири, Урала и Поволжья, Западного Казахстана, Баку и Грозного, Западной Украины и др.

Международной практикой установлено, что на одну тонну добываемой или перерабатываемой нефти в среднем требуется от 0,4 до 0,6 м2 резервуарной емкости, необходимой для обеспечения нормальной эксплуатации промыслов и нефтеперерабатывающих заводов. В свою очередь каждый нефтедобывающий район имеет свою резервуарную обеспеченность, зависящую от многих факторов,

в том числе чисто эксплуатационного характера. Однако на многих промыслах России ощущается дефицит резервуарной обеспеченности.

В нефтяной промышленности наибольший вклад в дефицит резервуарной обеспеченности вносит коррозия их внутренних стенок пол действием сероводородосодержащих и сильнообводненных нефтей, что преждевременно выводит резервуары из строя, требует частых ремонтов и замены дорогостоящих резервуаров до истечения амортизационного срока. Так, резервуары для сбора и хранения коррозионно-агрессивной нефти требуют текущего или капитального ремонта уже через 2-5 лет, а полностью списываются из-за негодности после двух-трех капитальных ремонтов через 12-15 лет. При этих ремонтах теряется дополнительно большое количество металла и затрачиваются трудоресурсы, требуемые на обеспечение непосредственно добычи, подготовки и транспорта нефти. Только прямые расходы на ликвидацию аварийной утечки нефти из одного резервуара достигают десятков млн. рублей. Даже при текущих ремонтах теряется значительное количество дефинитного листового металла, поскольку на один куб.м вместимости резервуара расходуется в среднем 25 кг металла. Стоимость одного куб.м резервуарной конструкции составляет в настоящее время 100 тыс. руб. Однако прямые расходы еще не характеризуют всего ущерба из-за выходов резервуаров из строя. Они должны быть увеличены на издержки экологического характера, на срыв нормального технологического процесса добычи, подготовки и магистрального транспорта нефти и т.д.

Защита резервуаров от коррозии, продление их безаварийного периода эксплуатации хотя бы до истечения амортизационного срока является важнейшей технико-экономической задачей в нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. ГОСТ 1510-84 "Нефть и нефтепродукты..." и существующие правила требуют безоговорочного обеспечения противокоррозионной защиты их внутренних стенок.

Для снижения коррозии стенок резервуаров используют в первую очередь защитные покрытия, затем, в водной фазе,- электрохимическую защиту и в ряде случаев - ингибиторы коррозии. Защитные покрытия являются базовым и вместе с тем универсальным средством защиты от коррозии внутренней и внешней поверхности резервуаров, электрохимическая защита применима лишь в зоне скопления подтоварной воды, ингибиторы наиболее действенны в газовоздушной зоне резервуара. Однако, без защитных покрытий и электрохимическая защита стенок резервуаров становится мало эффективной и весьма дорогостоящей.

Применение защитных покрытий, в том числе и других средств борьбы с коррозией, связано со многими техническими и технологическими трудностями, весьма трудоемко характеризуется неотработанностью процесса нанесения защитных покрытий, подготовки металлической поверхности под окраску, недостаточной информированностью работников нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности о наличии механизированного инструмента и установок для нанесения защитных покрытий, степени доступности и дефицитности многих марок лакокрасочных материалов. Имеющийся опыт защиты от коррозии резервуаров разбросан по многим, часто недоступным для широкого круга производственников публикациям и

инструктивным материалам, что затрудняет широкое применение на практике наиболее прогрессивной и современной технологии противокоррозионной защиты резервуаров.

Вопрос 5.1 НАЗНАЧЕНИЕ И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

Стальные резервуары типа РВС предназначены для сбора и хранения добываемой нефти, а также нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), отличающихся друг от друга плотностью, испаряемостью, токсичностью, коррозионной агрессивностью в отношении металлических стенок, а также другими специфическими свойствами.

Стальные вертикальные цилиндрические резервуары являются наиболее распространенным видом хранилищ для нефти и нефтепродуктов: из общего объема резервуаров вертикальные стальные резервуары составляют более 80%.

Резервуары типа РВС в зависимости от их конструкции подразделяют по внутреннему рабочему давлению на следующие типы: работающие при давлении, близком к атмосферному (с понтоном, с плавающей крышей); низкого давления до 2 кПа и под вакуумом до 0,25 кПа; повышенного давления (до 70 кПа) и под вакуумом (до 1 кПа). Для нефти и нефтепродуктов с упругостью насыщенных паров при режиме эксплуатации до 26,6 кПа (нефть, керосин, дизтопливо, масла, мазуты и др.), применяют стальные сварные резервуары, имеющие стационарную крышу. Легковоспламеняющиеся жидкости и легкоиспаряющиеся нефти хранят в резервуарах с плавающей крышей или понтоном.

Стальные вертикальные резервуары эксплуатируют в различных климатических условиях: на Севере, где температура окружающего воздуха в зимнее время может достигнуть минус 60 °С, и в южных районах, где температура окружающего воздуха может подняться до 50 °С.

Резервуары со стационарной крышей предназначены для хранения нефти и нефтепродуктов с плотностью до 0,9 т/м3 и температурой при эксплуатации не выше 70 °С (кратковременно). Наиболее распространены на промыслах и в условиях магистрального транспорта нефти резервуары вместимостью от 1000 до 50 тыс. м3 с высотой стенки корпуса 12-18 м. Резервуар собирают из рулонных заготовок заводского изготовления и состоят они из плоского днища, цилиндрического корпуса и покрытия (крыши). Покрытие опирается, как правило, на стенки корпуса, а в промысловых резервуарах с вместимостью 5000-10000 м3 на дополнительную стойку в центре резервуара.

Корпус резервуара (рулонные полотнища) сваривают автоматической сваркой из отдельных листов и поясов. При заводском изготовлении резервуаров из рулонных заготовок листы свариваются встык, при полистовой сборке корпуса сварка ведется телескопическим расположением поясов. Вертикальные швы корпуса выполняют встык и проваривают с обеих сторон. Кольцевые швы корпуса выполняют встык или внахлестку с двусторонним проваром. Тавровый шов, соединяющий днище с корпусом, накладывают с обеих сторон

вертикального листа. Предельные минимальные толщины листов по поясам резервуаров различной вместимости приведены в табл. 28

Таблица 28

Предельная минимальная толщина резервуарных листов по поясам, мм

Вместимость

Днище - элемент конструкции резервуара, воспринимающий гидростатическое давление основания, на котором покоится резервуар. Толщину днища определяют, руководствуясь предполагаемой скоростью коррозии металла, а также необходимостью создания герметичных сварных швов и прочной конструкции узла сопряжения днища с корпусом (уторный шов). Однако, как показывает практика, при хранении сероводородсодержащей нефти эти добавки на толщину листов днища при хранении агрессивных нефтей сроков их эксплуатации не повышают.

Листы днища, расположенные на периферии, называются окрайками, листы в центральной части днища - полотнищами. Толщина листов днища резервуаров диаметром более 15м составляет 6-8 мм и более.

Покрытие резервуара, рассчитанное на 2 кПа, приваривают к кольцевому угольнику сплошным наружным и прерывистым внутренним швом, а к несущим элементам крыши (к стропилам) - прихватками. При давлении 0,2 кПа листы кровли прихватывают к обвязочному уголку наружным сплошным швом. Эти детали конструкции кровли, т. е. наличие большого числа щелей и зазоров в местах сопряжения листов со стропилами делают крышу резервуаров, с одной стороны, очень подверженной коррозии, а с другой - весьма затрудняют применение антикоррозионной защиты крыши резервуаров.

Уклон стационарной крыши резервуаров имеет отношение к объему газового пространства: чем оно меньше, тем они более удобны и безопасны в эксплуатации, меньше будут здесь и проявления коррозии. В настоящее время для сбора и хранения нефти широко применяются резервуары с "безмоментной кровлей". Такие конструкции кровли снижают расход металла по сравнению с щитовой кровлей, уменьшают потери нефтепродуктов от малых дыханий, обеспечивают большую коррозионную стойкость кровли, что обусловлено отсутствием металлического каркаса и улучшением условий нанесения антикоррозионного покрытия на внутреннюю поверхность.

Существующие стационарные крыши покоятся на стропильных перекрытиях, либо имеют бесстропильное перекрытие с одной центральной стойкой внутри резервуара.

5.1.1. Материалы элементов конструкции резервуаров

К материалам, применяемым для изготовления резервуаров, предъявляется ряд требований, в основном, конструктивного порядка: сохранение достаточно высоких значений ударной вязкости при низких температурах окружающей среды, высокие пластичность и циклическая прочность против знакопеременных нагрузок при заполнениях и опорожнениях резервуаров. Коррозионная стойкость практически всех применяемых металлов для сооружения резервуаров - низкая.

Выбор классов и марок сталей определяется расчетными температурами и значимостью отдельных элементов конструкции резервуара. Для этого установлены две группы элементов резервуаров: к первой отнесены стенки и окрайки днищ резервуаров и детали фасонного проката для покрытий всех резервуаров; ко второй - стенки и окрайки днищ резервуаров, включая покрытие, понтоны и плавающие крыши резервуаров всех емкостей.

5.1.2. Сырьевые резервуары

Технологическое назначение этих резервуаров - собрать, дать отстояться в них нефти от воды, сбросить при возможности эту воду в систему промканализации, а оттуда - в систему поддержания пластового давления.

Эти резервуары используются в двух режимах. При первом режиме - это процесс обычного заполнения и опорожнения резервуара. Вода сбрасывается в промканализацию, а частично обезвоженная нефть направляется на установки по подготовке нефти. Процесс заполнения и опорожнения этих резервуаров - циклический, а частота цикла в сутки зависит от производительности скважин.

Распределение агрессивных зон здесь обычное: объем подтоварной воды достаточно велик и занимает 2-5 м высоты, затем идет слой нефти, выше - активная газовоздушная зона.

Коррозионные процессы на внутренних стенках резервуаров распределяются пропорционально объему трех фаз, а также с учетом смачивающего и экранирующего действия самой нефти при циклах заполнения и опорожнения. При наличии сероводорода, кислорода, CO2 а и сульфатвосстанавливающих бактерий сильнокоррозионные условия характерны для всех без исключения зон резервуара, с преобладанием разрушения днища и нижних поясов на высоту отстаивающейся воды, а также верхних поясов и крыши на объем газовоздушной среды (табл. 29).

При большом объеме добываемой нефти, при сильной ее обводненности и необходимости частого заполнения и опорожнения сырьевых резервуаров, работники промыслов, в соответствии с ВНТ 3-85, используют в этих резервуарах так называемый гидрофильный фильтр.

Таблица 29

Коррозионная агрессивность сероводородсодержащих нефтей, поступающих в резервуары емкостью 1000, 2000, 5000, 10000 м3

Технологические назначение резервуаров со станционной кровлей

1.При отсутствии в нефтяных средах сероводорода степень

Примечание: агрессивного воздействия снижается на одну степень.

2. При повышении температуры нефти выше 20°С степень агрессивного воздействия повышается на одну степень.

Технологически это представляется в следующем виде. Стальной резервуар оборудуется системой равномерной по площади подачи сырой обводненной нефти через стабильно поддерживаемый уровень пластовой воды. Стабильность этого уровня поддерживается расчетной (или практически определенной) скоростью удаления из резервуара отстоявшейся от нефти воды. Сырая нефть подается в резервуар через этот водный слой в виде капелек. Благодаря большой площади контакта капелек обводненной нефти с пластовой водой (гидрофильным

фильтром) нефть освобождается от части попутной воды и собирается в верхней части резервуара, откуда постоянно откачивается, как и вода, на установки по подготовке нефти. Это мероприятие, при ограниченной производительности установок ППН, хорошо себя оправдывает и снимает перегрузку этих установок. Зато страдает от коррозии тонкостенный резервуар, который никоим образом не планировался для этой цели. Наиболее целесообразно вместо тонкостенных резервуаров использовать для этой цели толстостенные аппараты горизонтального типа, которые могут служить без капитального ремонта более длительное время.

Оба типа резервуара по всем трем зонам характеризуются по коррозионно-агрессивному воздействию в соответствии со СНиП 2.03.11-85 как сильноагрессивные и требуют полной антикоррозионной защиты по всей внутренней поверхности.

5.1.1 Материалы элементов конструкции резервуаров

К материалам, применяемым для изготовления резервуаров, предъявляется ряд требований , в основном, конструктивного порядка: сохранение достаточно высоких значений ударной вязкости при низких температурах окружающей среды, высокие пластичность и циклическая прочность против знакопеременных нагрузок при заполнеиях и опорожнениях резеруаров. Коррозионная стойкость практически всех применяемых металлов для сооружения резервуаров - низкая.

Выбор классов и марок сталей определяется расчетными температурами и значимостью отдельных элементов резервуаров: к первой отнесены стенки и окрайки днищ резервуаров и детали фасонного проката для покрытий всех резервуаров; ко второй- стенки и окайки днищ резервуаров, включая покрытие, понтоны и плавающие крыши резервуаров всех емкостей.

5.1.2. Сырьевые резервуары

Технологическое назначение этих резервуаров — собрать, дать отстояться в них нефти от воды, сбросить при возможности эту воду в систему промканализации, а оттуда — в систему поддержания пластового давления.

Эти резервуары используются в двух режимах. При первом режиме — это процесс обычного заполнения и опорожнения резервуара. Вода сбрасывается в промканализацию, а частично обезвоженная нефть направляется на установки по подготовке нефти. Процесс заполнения и опорожнения этих резервуаров — циклический, а частота цикла в сутки зависит от производительности скважин.

Распределение агрессивных зон здесь обычное: объем подтоварной воды достаточно велик и занимает 2—5 м высоты, затем идет слой нефти, выше

— активная газовоздушная зона.

Коррозионные процессы на внутренних стенках резервуаров распределяются пропорционально объему трех фаз, а также с учетом смачивающего и экранирующего действия самой нефти при циклах заполнения и опорожнения. При наличии сероводорода, кислорода, СО: а и

сульфатвосстанавливающих бактерий сильно коррозионные условия характерны для всех без исключения зон резервуара, с преобладанием разрушения днища и нижних поясов на высоту отстаивающейся воды, а также верхних поясов и крыши на объем газо-воздушной среды (табл. 29).

При большом объеме добываемой нефти, при сильной ее обводненности и необходимости частого заполнения и опорожнения сырьевых резервуаров, работники промыслов, в соответствии с ВНТ 3—85, используют в этих резервуарах так называемый гидрофильный фильтр.

Таблица 29 Коррозионная агрессивность сероводородсодержащих нефтей, поступающих в резервуары емкостью 1000, 2000, 5000, 10000 $м^2$

Зона агрессивного воздействия среды	Технологические назначение резервуаров со станционной кровлей ех						
	сырьевой резервуар	сырьевой резервуар с гидрофильным фильтром	технологический резервуар	технологический резервуар с гидрофильным фильтром	товарный резервуар	очистной резервуар с гидрофобным фильтром	резервуар аварийный
Днище в контакте с водной средой	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная
Нижние и средний пояса в контакте с подтоварной водой	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная
Средние и верхний пояса в контакте с нефтью	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	средне-агрессивная	средне-агрессивная	средне--сивная
Кровля и верхний пояс в контакте с газовоздушной средой	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	сильно-агрессивная	средне-агрессивная	средне-агрессивная	средне-агрессивная

1.При отсутствии в нефтяных средах сероводорода степень Примечание: агрессивного воздействия снижается на одну степень.

2. При повышении температуры нефти выше 20°С степень агрессивного воздействия повышается на одну степень. Технологически это представляется в следующем виде. Стальной резервуар оборудуется системой равномерной по площади подачи сырой обводненной нефти через стабильно поддерживаемый уровень пластовой воды. Стабильность этого уровня поддерживается расчетной (или практически определенной) скоростью удаления из резервуара отстоявшейся от нефти воды. Сырая нефть подается в резервуар через этот водный слой в виде капелек. Благодаря большой площади контакта капелек обводненной нефти с пластовой водой (гидрофильным фильтром) нефть освобождается от части попутной воды и собирается в верхней части резервуара- откуда постоянно откачивается, как и вода, на установки по подготовке нефти. Это мероприятие, при ограниченной производительности установок ППН, хорошо себя оправдывает и снимает перегрузку этих установок. Зато страдает от коррозии тонкостенный резервуар, который никоим образом не планировался для этой цели. Наиболее целесообразно вместо тонкостенных резервуаров использовать для этой цели толстостенные аппараты горизонтального типа, которые могут служить без капитального ремонта более длительное время.

Оба типа резервуара по всем трем зонам характеризуются по коррозионно-агрессивному воздействию в соответствии со СНиП 2.03.11— 85 как сильноагрессивные и требуют полной антикоррозионной защиты по всей внутренней поверхности.

5.1.3. Технологические резервуары

Их назначение - довести до требуемых кондиций (по обезвоживанию и обессоливанию) нефть, подготовленную на установках ППН.

Для этой цели используются две технологии. Если объем подготавливаемой нефти невелик, то технологические резервуары используются как обычные отстойники, где обезвоженная и обессоленная на установках ППН нефть циклически отстаивается и приобретает качество, соответствующее стандарту на нефть (обводненность не более 1%, содержание солей не более 50 мг/л).

Есть, однако, другой, более эффективный способ доведения нефти до требуемых кондиций. Для этого резервуар оборудуется на днище трубной системой для дробления нефти на капельки. В нижней части резервуара на высоту 5-6 м образуется динамически стабильный слой сточной воды, поступающей с установок по дегидратации нефти и содержащей остаточное количество неиспользованного деэмульгатора (обычно это половина или третья часть идущего на обезвоживание химреагента). Кроме того, вода

нагрета до 40-60 °С. Через этот гидрофильный фильтр снизу пропускают обезвоженную нефть. Капельки нефти, контактируя с остаточным количеством деэмульгатора при достаточно высокой температуре, приобретают требуемые качества.

При этом сколько воды поступает с установок и отделяется от нефти, столько же постоянно сбрасывается в канализацию. Подготовленная нефть также постоянно сбрасывается из этого резервуара и направляется в товарный резервуар, откуда сдается предприятиям магистрального транспорта. Поскольку нефть не стабилизирована, то при этой температуре происходит довольно сильное газовыделение. Образуется высокоагрессивная газовоздушная зона.

Очевидно, все зоны внутри резервуара контактируют с очень сильно агрессивной средой, которая по ГОСТу 9.908-85 характеризуется как сильноагрессивная (табл. 29).

Все три зоны требуют антикоррозионной защиты.

5.1.1. Технологические методы снижения коррозионной агрессивности хранимой в резервуарах нефти

Наиболее рационально реализацию программы противокоррозионной защиты всех типов резервуаров (промысловых, магистрального транспорта и других емкостей) начинать с применения технологических методов снижения коррозии.

Важнейшим эффективным технологическим мероприятием является предотвращение, по возможности, смешения разных типов нефтей, особенно сероводородсодержащих и без сероводорода, которое часто игнорируют нефтяники в процессе добычи и транспорта нефти.

Далее, с помощью теплообменников, воздушных холодильников и других технологических аппаратов следует добиться поступления в резервуары возможно низкой температуры сырой (подготовленной и неподготовленной) нефти, так как с одной стороны - такая технология ведет к утилизации тепла и является поэтому ресурсосберегающей, а с другой - уменьшает вероятность в последующем конденсации на холодных стенках резервуара (в нефти и газопаровой зоне) мелких капелек воды, что заметно снизит степень разрушения поверхности металла корпуса и кровли резервуаров.

Наиболее же действенным мероприятием по снижению коррозионной агрессивности газовоздушного пространства всех резервуаров (кроме имеющих понтоны и плавающие крыши)-является герметизация резервуаров с помощью обычных газоуравнительных систем, в том числе, по методу ТатНИПИнефти (РД 39-1-1095-84)- с помощью так называемой технологии улавливания легких фракций из резервуаров и аппаратов низкого и атмосферного давлений.

Технологическая схема улавливания легких фракций из нефти (УЛФ) связана с герметизацией резервуарных парков. Достоинство этой технологии (с коррозионнойоточки зрения) заключается в предотвращении попадания в газовоздушное пространство кислорода воздуха при опорожнении резервуара. Кроме этого, технология УЛФ позволяет сократить потери углеводородов из РВС, улучшить условия охраны окружающей среды путем предотвращения потерь из резервуаров легких фракций нефти, повысить пожаро- и взрывобезопасность резервуарных парков, и, одновременно, снизить коррозию верхних поясов и стационарной кровли резервуаров. Применение технологии УЛФ является обязательным при проектировании, строительстве и эксплуатации концевых промысловых сепарационных установок и резервуарных парков в нефтегазодобывающих предприятиях и предприятий магистрального трубопроводного транспорта нефти.

Технология улавливания легких фракций предусматривает герметичную обвязку резервуарного парка и обустройство его комплексом оборудования трубопроводами, компрессорами, средствами автоматики, позволяющими отобрать от нефти избыточное количество легких фракций из газового пространства резервуаров низкого и атмосферного давлений с помощью газодувки (компрессоров), отделение конденсата из газа и подачу компримированного газа в напорный газопровод.

Применительно к условиям газонефтедобывающего предприятия (центрального пункта сбора нефти) или магистрального транспорта нефти технологическая схема процесса состоит в следующем. Нефти после второй ступени сепарации поступает в резервуары. В целях обеспечения отбора свободного газа, выделяющегося в приемник нефтепроводов, перед резервуарами устанавливаются газоотделители. Резервуары оборудуются газоуравнительной обвязкой, с помощью которой легкие фракции углеводородов перераспределяются между ними, а излишки поступают на прием газодувки (компрессора) и далее в напорный газопровод. Подготовка газа к транспорту осуществляется применительно к конкретным условиям резервуарного парка.

Для нефтяных месторождений Урало-Поволжья, рекомендуется использование технологии промысловой подготовки газа, обогащенного тяжелыми углеводородами (РД 39-1-1011-84). Для месторождений Западной Сибири подготовка продуктов УЛФ осуществляется по технологии разгазирования нефти с рециркуляцией газа концевой ступени сепарации (РД 39-1-847-82). Для предприятий магистрального транспорта используется упрощенная схема улавливания УЛФ.

В целях предотвращения образования вакуума в резервуарах при их опорожнении и исключения попадания в них воздуха (против коррозии) на резервуарах установлены сигнализаторы напора СНСВ-1, подающие электрический сигнал на отключение компрессора при достижении минимально допустимого давления в резервуарах.

Согласование производительности компрессоров с расходом газа из резервуаров осуществляется с помощью системы регулирования давления в

конденсатосборнике, газопроводах, резервуарах, включающей тягонапоромеры ТАСП-1, регулирующие клапаны, газопроводы и запорную арматуру.

Важно при этом отметить, что при сборе и оперативном хранении сероводородсодержащей нефти в резервуарах, предотвращение попадания туда атмосферного воздуха не только решает проблему коррозии, но и самовозгорания пирофорных отложений (т.е. активных сульфидов железа) и позволяет избежать

5.1.4.Товарные резервуары

Эти резервуары используются по своему прямому назначению: принимают периодически подготовленную нефть, в них она некоторое время выдерживается, благодаря чему в нижней части образуется слой подтоварной воды до 1,5 м. Остальное-нефть. Если нефть имеет повышенную температуру, то в верхней части резервуара образуется коррозионно-агрессивная зона. Согласно ГОСТу 9.908-85 сильноагрессивная среда лишь в нижней части, при контакте с нефтью и газо-воздушной средой условия коррозии - средне агрессивные (табл. 2.1).

5.1.5. Очистные резервуары

Сточные воды перед закачкой их в нефтяной пласт должны пройти соответствующую подготовку: путем отстоя они освобождаются от избыточного количества взвешенных частиц (норма 5-10 мг/л). Далее, они должны освободиться от взвешенной в них нефти (норма не более 50 мг/л). Для подготовки таких вод используют технологический прием: устройство гидрофобного фильтра.

С этой целью в верхнюю часть резервуара заливают 1-2 м нефти. Неочищенная сточная вода сверху подается через этот слой в резервуар. Благодаря этому в нефти задерживаются взвешенные частички и остатки нефти. После кратковременного отстоя подготовленная вода направляется в систему утилизации сточных вод - для закачки ее в пласт. Достоинство гидрофобного фильтра заключается еще в том, что он предотвращает контакт зеркала воды с атмосферным воздухом, т. е. закачиваемая в пласт вода имеет минимальное, а в некоторых случаях нулевое содержание кислорода, что снижает коррозию внутренних стенок резервуаров, а затем и трубопроводной сети.

5.1.6. Аварийные резервуары

Для нормального функционирования системы добычи, сбора и подготовки нефти, в каждом резервуарном парке имеется несколько резервных емкостей,

служащих для аварийного заполнения нефтью в случаях, когда система магистрального транспорта не может принять с ходу промысловую нефть. Эти резервуары, как правило, имеют небольшое количество нефти и воды на дне, часто используются попеременно в качестве технологических или товарных, так что подвергаются заметной внутренней коррозии. Особенность этих резервуаров заключается в том, что при попеременном использовании они накапливают на внутренних стенках сульфиды железа (пирофорные соединения), подвергаются действию окружающей атмосферы, словом, всегда покрыты продуктами коррозии. Можно считать, что лишь нижняя часть аварийных резервуаров имеет сильноагрессивные условия, а вся остальная зона контактирует с газовоздушной средой, и в присутствии сероводорода может считаться среднеагрессивной (табл. 29).

5.1.7. Резервуары магистрального транспорта нефти

При магистральном транспорте нефти используют три типа крупногабаритных резервуаров. Объем резервуаров: 5000, 10000, 20000, 50000 м3. Встречаются резервуары с купольным покрытием, с купольным покрытием и понтоном и резервуары с плавающими крышами наполовину газовоздушной средой, а другая половина резервуара контактирует с обезвоженной нефтью, которая имеет тенденцию к медленному колебанию уровня. Если нефть содержит сероводород, то коррозия верхней части резервуара сопровождается образованием чрезвычайно опасных пирофорных соединений. Корпус резервуара, контактирующий с нефтью, практически не корродирует. Коррозии подвергается лишь днище, нижние пояса и частично внутренняя, обращенная к нефти, поверхность понтонов и плавающих крыш.

Таким образом, все стальные цилиндрические резервуары типа РВС подвергаются зональной коррозии, интенсивность разрушения их внутренних стенок зависит от наличия в среде сероводорода, кислорода, CO2, обводненности нефти и температуры поступающей в резервуары сырой (обводненной или обезвоженной нефти).

Коррозия, в первую очередь, зависит от агрессивности среды, которая, конечно, изменяется с изменением химического состава нефти, воды и газа, но не в такой степени, как тогда, когда в добываемой, обрабатываемой и транспортируемой нефти есть сероводород, кислород, CO2, и включена попутно добываемая из пласта вода. В связи с этим частично облегчается (т. е. унифицируется) назначение антикоррозионной защиты для резервуаров различных нефтедобывающих районов, а с другой стороны - требуется строгий учет технологического назначения и надлежащий выбор конструктивного решения резервуаров. Зональный характер распределения коррозии его внутренних стенок открывает определенные возможности для повышения эффективности защиты их внутренней поверхности от коррозии путем выбора соответствующего метода защиты применительно к каждой зоне агрессивного воздействия. Эти методы по технико-экономическим затратам могут существенно отличаться друг от друга.

Вопрос 5.2. Методы противокоррозионной защиты внутренних стенок стальных резервуаров для сбора и хранения нефтей и нефтепродуктов [2]

Как уже указывалось, стальные цилиндрические резервуары типа РВС различной вместимости, технологического назначения и конструктивного исполнения разрушаются под воздействием нефти по зонам неравномерно и подвергаются коррозии по разным механизмам. В связи с этим противокоррозионная защита этих зон также должна дифференцироваться с учетом характера и степени разрушения той или иной части резервуара. Важно подчеркнуть, что противокоррозионная защита внутренних стенок стальных резервуаров наиболее эффективна, если она осуществляется комплексно, т.е. одновременным применением различных средств защиты по зонам или сочетанием ряда из них.

Как показывает отечественный и зарубежный опыт противокоррозионной защиты стальных резервуаров наибольшее применение получили коррозионностойкие защитные покрытия (органические, неорганические, металлизационные), затем электрохимическая защита (катодная и протекторная), главным образом в водной фазе среды, частично ингибиторы коррозии (пленкообразующие и летучие), в основном, в зоне кровли и верхних поясов, и наконец, технологические методы снижения агрессивности хранимой в резервуаре нефти, воды и газа.

5.2.1. Технологические методы снижения коррозионной агрессивности хранимой в резервуарах нефти

Наиболее рационально реализацию программы противокоррозионной защиты всех типов резервуаров (промысловых, магистрального транспорта

и других емкостей) начинать с применения технологических методов снижения коррозия.

Важнейшим эффективным технологическим мероприятием является предотвращение- по возможности, смешения разных типов нефтей, особенно сероводородсодержащих и без сероводорода, которое часто игнорируют нефтяники в процессе добычи и транспорта нефти.

Далее, с помощью теплообменников, воздушных холодильников и других технологических аппаратов следует добиться поступления в резервуары возможно низкой температуры сырой (подготовленной и неподготовленной) нефти, так как с одной стороны - такая технология ведет к утилизации тепла и является поэтому ресурсосберегающей, а с другой - уменьшает вероятность в последующем конденсации на холодных стенках резервуара (в нефти и газопаровой зоне) мелких капелек воды, что заметно снизит степень разрушения поверхности металла корпуса и кровли резервуаров.

Наиболее же действенным мероприятием по снижению коррозионной агрессивности газовоздушного пространства всех резервуаров (кроме имеющих понтоны и плавающие крыши)-является герметизация

резервуаров с помощью обычных газоуравнительных систем, в том числе, по методу ТатНИПИнефти (РД 39-1-1095-84)- с помощью так называемой технологии улавливания легких фракций из резервуаров и аппаратов низкого и атмосферного давлений.

Технологическая схема улавливания легких фракций из нефти (УЛФ) связана с герметизацией резервуарных парков. Достоинство этой технологии (с коррозионнойоточки зрения) заключается в предотвращении попадания в газовоздушное пространство кислорода воздуха при опорожнении резервуара. Кроме этого, технология УЛФ позволяет сократить потери углеводородов из РВС, улучшить условия охраны окружающей среды путем предотвращения потерь из резервуаров легких фракций нефти- повысить пожаро- и взрывобезопасность резервуарных парков, и, одновременно, снизить коррозию верхних поясов и стационарной кровли резервуаров. Применение технологии УЛФ является обязательным при проектировании, строительстве и эксплуатации концевых промысловых сепарационных установок и резервуарных парков в нефтегазодобывающих предприятиях и предприятий магистрального трубопроводного транспорта нефти.

Технология улавливания легких фракций предусматривает герметичную обвязку резервуарного парка и обустройство его комплексом оборудования трубопроводами- компрессорами, средствами автоматики- позволяющими отобрать от нефти избыточное количество легких фракций из газового пространства резервуаров низкого и атмосферного давлений с помощью газодувки (компрессоров), отделение конденсата из газа и подачу комцримированпо! о газа в напорный газопровод.

Применительно к условиям газо-нефтедобывающего предприятия (центрального пункта сбора нефти) или магистрального транспорта нефти технологическая схема процесса состоит в следующем. Нефти после второй ступени сепарации поступает в резервуары. В целях обеспечения отбора свободного газа, выделяющегося в приемник нефтепроводов, перед резервуарами устанавливаются газоотделители. Резервуары оборудуются газо-уравнительной обвязкой, с помощью которой легкие фракции углеводородов перераспределяются между ними- а излишки поступают на прием газодувки (компрессора) и далее в напорный газопровод. Подготовка газа к транспорту осуществляется применительно к конкретным условиям резервуарного парка.

Для нефтяных месторождений Урало-Поволжья, рекомендуется использование технологии промысловой подготовки газа- обогащенного тяжелыми углеводородами (РД 39-1-1011-84). Для месторождений Западной Сибири подготовка продуктов УЛФ осуществляется по технологии раз газирования нефти с рециркуляцией газа концевой ступени сепарации (РД 39-1-847-82). Для предприятии магистрального транспорта используется упрощенная схема улавливания УЛФ.

В целях предотвращения образования вакуума в резервуарах при их опорожнении и исключения попадания в них воздуха (против коррозии) на резервуарах установлены сигнализаторы напора СНСВ-1, подающие электрический сигнал на отключение компрессора при достижении минимально допустимого давления в резервуарах.

Согласование производительности компрессоров с расходом газа из резервуаров осуществляется с помощью системы регулирования давления в конденсатосборнике, газопроводах, резервуарах, включающей тягонапоромеры ТАСП-1, регулирующие клапаны, газопроводы и запорную арматуру.

Важно при этом отметить, что при сборе и оперативном хранении сероводородсодержащей нефти в резервуарах, предотвращение попадания туда атмосферного воздуха не только решает проблему коррозии, но и самовозгорания пирофорных отложений (т.е. активных сульфидов железа) и позволяет избежать взрывов и пожаров в нефтепарках по причине наличия на стенках резервуаров пирофорных продуктов коррозии.

Даже снижение процентного содержания в поступающем в резервуар воздухе кислорода может предотвратить самовозгорание отложений при очистке и раз герметизации резервуаров.

5.2.2 Применение защитных покрытий

Эти методы противокоррозионной защиты являются универсальными и относятся к основным методам защиты. Сравнительно с другими они наиболее универсальны. Надлежащим применением защитных покрытий можно обеспечить противокоррозионную защиту одновременно всех зон резервуара. Но это довольно сложная и пока трудно реализуемая задача, которая требует разработки и применения разнообразной технологии и, главное, соблюдения ряда правил и условий, о которых подробно будет описано ниже.

Органические (полимерные) и неорганические (цинк-силикатные) покрытия разных марок, сочетание металлизационных с органическими покрытиями, ингибирующие материалы на сырой нефти - составляют в настоящее время основной арсенал специальных средств антикоррозионной защиты, что позволяет создать барьер на внутренних стенках резервуаров от коррозионно-агрессивного воздействия всех трех агрессивных сред нефти. При этом наиболее перспективными в отношении надежности и долговечности являются металлизационно-полимерные покрытия, срок защитного действия которых в резервуарах увеличивается в несколько раз.

5.2.3. Электрохимическая защита

Эффективно применима лишь в водной фазе (подтоварной воде), отделяющейся от нефти внутри резервуаров, т.е. ее действие ограничено

одной коррозионно-агрессивной зоной, контактирующей с водной средой нефти.

Сущность электрохимической защиты заключается в принудительном сдвиге (с помощью подключения к железу или стали металла из цветного сплава или внешнего электрохимического тока) потенциала защищаемой конструкции до величины, когда поверхность металла превращается в катод и перестает разрушаться. Аноды из цветных металлов (при протекторной защите) или из специальных слаборастворимых металлов и сплавов (при катодной защите) становятся так называемыми "жертвенными" компонентами электрохимической защиты. Они разрушаются во времени, но легко заменяются, обеспечивая долговечность защищаемой от коррозии стенки резервуаров.

Как показывает практика применения ЭХЗ для защиты резервуаров, она наиболее эффективна и экономична, если сочетается с нанесением защитных покрытий. Покрытия и ЭХЗ взаимно дополняют друг друга в наиболее агрессивной для резервуара среде - воде, обеспечивая надежность и долговечность такой системы защиты, если бы каждое из них использовалось отдельно. Однако, такая защита весьма дорогостояща и из-за дефицита цветных металлов и взрывоопасности электрической (катодной) защиты применяется все же редко.

5.2.4. Применение ингибиторов коррозии

Применение ингибиторов коррозии для защиты отдельных зон резервуаров имеет пока относительно небольшой объем по сравнению с другими методами противокоррозионной защиты. Учитывая большую оборачиваемость резервуаров, применение ингибиторов коррозии в водной и углеводородной среде экономически не оправдано из-за больших расходов ингибиторов. Исключение можно сделать лишь для так называемых очистных резервуаров, в которые направляется подготовленная сточная вода промыслов, но при условии, что вся направляемая в резервуары вода ингибируется для всей системы утилизации промысловых сточных вод.

Если же защищать ингибиторами резервуары, в которых собирают и оперативно хранят нефти, то наиболее эффективно и экономично с их помощью можно защитить лишь кровлю и верхние пояса резервуаров. Это осуществляется однократным или периодическим нанесением на резервуарные поверхности пленкообразующих ингибиторов (что очень эффективно, если подобрать специальные, длительно защищающие металл составы на нефтяной основе) или сочетать применение ингибирующих композиций с летучими ингибиторами, которые обеспечивают противокоррозионную защиту металла в газовоздушном пространстве. Летучие ингибиторы эффективны лишь при сочетании с пленкообразующими ингибиторами, особенно в так называемых аварийных резервуарах, которые определенное время стоят не заполненными, и поэтому их стенки покрываются ржавчиной или взрывоопасными пирофорами.

Особая проблема - защита от коррозии днища резервуара. Во-первых - это наиболее уязвимая и ответственная часть резервуара. Появление здесь сквозного отверстия часто не заметно и ведет к неконтролируемой утечке нефти и нефтепродукта. Иногда это происходит внезапно и приводит к аварийной утечке нефти.

Поэтому общим подходом к защите всех четырех зон резервуаров является ее комплексность. Она позволяет обеспечить надежность и долговечность каждого вида защиты в отдельности и заметно повысить их совместный эффект. В некоторых случаях упрощают технологию противокоррозионных работ в резервуарах. Например, используют в газовоздушном пространстве ингибирующие композиции на нефти там, где кровля имеет сложную конструкцию с большим количеством опорных элементов, где качественное нанесение покрытия в резервуаре практически неосуществимо. Периодическое распыление ингибиторов коррозии устраняет необходимость использования на кровле защитных покрытий, что сохраняет время и трудозатраты на защиту этой части резервуаров. В то же время в зимнее и осеннее время ингибирующие РВС композиции - единственное средство противокоррозионной защиты.

5.2.5. Объем противокоррозионной защиты резервуаров различного технологического назначения и конструктивного исполнения

В таблице 30 приведен рекомендуемый объем противокоррозионной защиты стальных вертикальных резервуаров различной вместимости, технологического назначения и конструктивного исполнения, дифференцированный по зонам агрессивного воздействия.

В таблице 31 рассматривается большинство схем защиты различных резервуаров по зонам агрессивного воздействия.

Как следует из них, противокоррозионную защиту, т.е. объем защищаемой внутренней поверхности резервуаров, возможные варианты применения видов защиты по зонам, назначают, исходя из наличия защитных материалов, специалистов, способных реализовать все требования к применению тех или иных средств защиты и технико-экономического обоснования. При назначении одного вида или комплексных методов защиты должны приниматься в расчет наличие и отсутствие заводского металлизационного слоя, откуда и в каком виде поступил резервуар на монтажную площадку: в рулонном исполнении или в листах. В таблицах приведены не все возможные варианты, поэтому новые варианты и комбинации противокоррозионной защиты должны согласовываться с действующими ГОСТами, ОСТами, СНиПами, руководящими документами и инструкциями по протово-коррозионной защите резервуаров. Основные средства защиты от коррозии (покрытия, ЭХЗ, пленкообразующие и летучие ингибиторы) должны назначаться исходя из указанных требований.

Если имеются в наличии коррозионностойкие защитные лакокрасочные материалы и существуют реальные условия их качественного нанесения в

резервуарах, то наиболее агрессивные зоны резервуаров защищаются преимущественно этими покрытиями. В будущем часть резервуарных металлоконструкций, по-видимому, будет поступать с заводов на монтажную площадку частично металлизированной или защищенной от коррозии. Тогда схема и объем антикоррозионной защиты должны быть скорректированы. При этом промысловые (сырьевые, технологические, очистные) резервуары требуют защиты всей внутренней поверхности, подвергающейся коррозии.

Правда, со временем на промыслах будут ликвидированы так называемые технологические резервуары, в которых производят операции предварительного отстоя нефти от воды, иногда частичного обезвоживания и обессоливания нефти. Они, как тонкостенные аппараты, совершенно не предназначены для этих целей и поэтому подвергаются сильнейшей коррозии в предельно агрессивных условиях. В то же время для этих целей более предпочтительны толстостенные технологические емкости горизонтального типа.

Промысловые резервуары, где при отстое образуется 1,5 м подтоварной воды, а обезвоженная нефть еще недостаточно стабилизирована по газу, контактирует с корпусом обечайки резервуара, газовоздушное пространство содержит в присутствии сероводорода весь набор коррозионно-агрессивных агентов. У таких резервуаров следует защищать днище, нижние пояса на высоту воды, кровлю и верхние пояса на расстоянии от кровли 2 м. Остальная часть внутренних стенок может не защищаться от коррозии или изолироваться покрытиями с менее стойкими параметрами (например, поверхности, обработанные преобразователями ржавчины). В этом случае можно также ограничиться металлизированной в заводских условиях поверхностью.

В резервуарах, относящихся к системе магистрального транспорта нефти, хранят подготовленную (стабилизированную и обезвоженную) нефть. Уровень подтоварной воды в резервуарах в среднем составляет 1 м. В резервуарах со станционарной кровлей антикоррозионной защите подлежат днище, нижние пояса на высоту до 2 м, а также кровля и верхние пояса на расстоянии 2 м от верхнего края обечайки.

У резервуаров, имеющих понтоны, защищается лишь днище и нижние пояса на высоту нижнего крайнего положения понтона, т.е. на высоту 2 м. Если в резервуарном понтоне уплотнения герметичны, кровля практически не требует защиты от коррозии. На практике же понтоны редко герметичны, следовательно кровля и верхние пояса также должны защищаться покрытиями или ингибиторами, если хотят добиться их длительной эксплуатации. Если хранимая в резервуарах нефть содержит сероводород и лишь частично стабилизирована, то под понтоном часто скапливается нефтяной газ с сероводородом. В этом случае нижняя часть понтона должна защищаться коррозионно-стойкой краской, а верхняя часть - атмосферостойкой.

У резервуаров с плавающей крышей от коррозии защищается днище и нижние пояса на высоту 2 м, при необходимости плавающая крыша с

помощью стойких к нефти покрытий, а с внешней стороны - атмосферостойкими покрытиями.

Аварийные резервуары (т.е. находящиеся в резерве короткое или длительное время) защищаются от коррозии распылением на их стенки нефти с ингибированными композициями. Если резервуар не имеет даже никакой противокоррозионной защиты, то это мероприятие способствует предотвращению образования пирофорных отложений и ржавчины и постепенного утоньшения стенки РВС.

Наибольшей эффективностью, особенно с учетом природно-климатических условий Западной Сибири и Урало-Поволжья, обладают комплексные методы противокоррозионной защиты.

Для резервуаров нефтепромысловых систем (сырьевые, технологические, товарные, очистные) рекомендуются два вида комплексной защиты: электрохимическая (катодная или протекторная) + защита органическими покрытиями днища и стенок резервуаров в зоне контакта с водой по РД 39-23-1147-84 или РД 39-0147585-006-86. Поэтому во избежание большого расхода цветных металлов в протекторах и необходимости поддержания больших плотностей электрического тока, ЭХЗ без защитных покрытий не следует применять. В верхней части резервуаров рекомендуется использовать ингибированные защитные покрытия, а также технологические приемы, направленные на недопущение попадания сюда атмосферного воздуха.

Наконец, уже сейчас появляются возможности на кровле резервуара, состоящей из отдельных элементов и собираемой при монтаже с помощью сварки, осуществить антикоррозионную защиту этих элементов либо на заводе металлоконструкций металлизацией и органическим покрытием, либо выполнить эти обе операции на месте монтажных работ (под временными навесами). Образующиеся в большом количестве щели между листами кровли и конструктивными элементами резервуара должны после сварки быть заполнены бензо-масловодостойкими замазками или мастиками.

Основным принципом обеспечения надежной и длительной антикоррозионной защиты является обязательное периодическое обследование состояния покрытий и других систем покрытий в равные промежутки времени, установленными нормами профилактического осмотра и проведения текущих ремонтов системы защиты, не дожидаясь полного выхода ее из строя.

Своевременное восстановление принятой для каждого резервуара противокоррозионной защиты на один-два порядка дешевле аварийного восстановления и ремонта резервуаров.

Тематический план предмета

№	Наименование темы	Кол – во часов	
			В том числе:

№ п/п		Всего	на практические работы
	Введение.		
1.	Система сбора и внутрипромыслового транспорта нефти, газа и воды.	2	-
2.	Измерение количества нефти, газа и пластовой воды по скважинам. Сепарация нефти от газа.	6	4
3.	Промысловые трубопроводы. Подготовка нефти.	8	6
4.	Нефтяные резервуары и насосные станции. Водоснабжение нефтегазодобывающих предприятий.	6	4
5.	Сбор и подготовка нефтяного и природного газа. Основы переработки нефти и газа.	4	2
	Всего по предмету	26	16

Министерство энергетики Российской Федерации

Государственный комитет по науке, высшему и среднему профессиональному образованию Республики Башкортостан

Вопрос. 5.3. Лакокрасочные материалы и система защитных покрытий на их основе [2]

5.3.1. Лакокрасочные материалы и их характеристика

Современные марки коррозионнно-стойких лакокрасочных материалов (ЛКМ) производятся из нефтехимического сырья и продуктов органического синтеза. Они обладают ценным комплексом противокоррозионных свойств, позволяющих им защищать металлы от агрессивного воздействия различных жидких и газообразных сред.

Основным достоинством защитных покрытий, полученных из органических и неорганических лакокрасочных материалов, является их способность создавать защитный барьер на поверхности металла без изменения его объемных размеров. В результате, металлическая поверхность, ранее коррозионно-нестойкая, в рассматриваемых условиях приобретает длительную стойкость без необходимости значительных затрат, присущих применению других методов противокоррозионной защиты.

Покрытия можно ремонтировать, восстанавливать и наносить многократно на конструкции и сооружения различной конфигурации и площади. Специфика
применения защитных покрытий заключается в возможности выполнения ими нескольких функций одновременно: например, защита от коррозии и предотвращение образования пирофорных отложений сульфидов железа. Эти покрытия позволяют снижать расход дорогостоящих легированных металлов и сплавов, что в резервуаростроении из-за его огромной металлоемкости имеет решающее значение.

В связи с тем, что здесь рассматривается применение лакокрасочных материалов для противокоррозионной защиты стальных резервуаров, имеется возможность ограничиться характеристикой лишь тех их марок, которые относятся к масло-водо-бензиностойким видам и способны образовывать коррозионно-стойкие защитные покрытия в условиях только холодной сушки или отверждения.

Лакокрасочными материалами называют растворы или дисперсии органических и неорганических полимерных соединений в соответствующих растворителях. Как правило, они являются многокомпонентными системами, способными в условиях сушки и (или) химического отверждения образовывать на поверхности металлов твердую пленку определенных свойств, удерживаемую на металле силами физической или химической адгезии.

Наиболее широко на практике используют многослойные системы покрытий из различных по свойствам компонентов, которые придают защитным покрытиям определенные физико-механические и противокоррозионные характеристики. Основными параметрами структуры покрытия является: состав и число грунтовочных и покрывных слоев, толщина каждого слоя после отверждения, число слоев и последовательность их нанесения на поверхности.

Система покрытия на основе одного жидкого материала является однородной, а состоящая из различных полимерных материалов— неоднородной. При сочетании полимерного покрытия с другими видами покрытий (металлическими, силикатными, фосфатными, оксидными и т. д.) покрытиями называется комбинированным.

К защитным покрытиям, используемым для противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров, предъявляются очень жесткие требования. Они должны эксплуатироваться длительное время без возобновления (от 5 од 15 лет) в различных по коррозионной агрессивности

водных, углеводородных и газопаровоздушных средах, находящихся в резервуарах, сохранять во времени свои первоначально заданные защитные свойства, высушиваться или отверждаться при обычных и даже пониженных температурах, быть деформативно-стойкими во время эксплуатации резервуаров (не образовывать трещин), быть технологичными при их нанесении на металлическую поверхность и т. д.

К основным компонентам лакокрасочных материалов относятся, в первую очередь, пленкообразующие вещества, получаемые на основе поликонденсационных, полимеризационных, природных смол, эфиров целлюлозы, растительных масел, жирных и синтетических кислот и др.

В состав лакокрасочных материалов входят пигменты (неорганические и органические), наполнители, пластификаторы, растворители (углеводороды, кетоны, спирты, эфиры и др.), отверждающие добавки (отвердители, ускорители, инициаторы, стабилизаторы, эмульгаторы и др.). От качества и соотношения указанных компонентов зависят технологические и противокоррозионные свойства лакокрасочных материалов и покрытий.

Химическая промышленность России и стран СНГ выпускает обширный ассортимент лакокрасочных материалов (лаки, эмали, грунтовки, шпатлевки, различные вспомогательные материалы). Однако, для противокоррозионной защиты стальных резервуаров, в которых собирают и хранят нефти и нефтепродукты, пригодно весьма ограниченное число марок. То же относится к зарубежным маркам ЛКМ.

Для ориентации в этом ассортименте защитных материалов и марок ЛКМ введен ряд терминов и определений.

Лакокрасочный материал —многокомпонентная смесь веществ, обладающая способностью при нанесении тонким слоем на изделие образовывать на его поверхности жидкую пленку.

Лакокрасочное покрытие —твердый слой барьерного типа, сформировавшийся на поверхности изделия после нанесения на нее одного или нескольких слоев жидкого лакокрасочного материала и обладающий достаточной адгезией к подложке (металлу).

Лак —раствор пленкообразующих веществ в органических растворителях, образующий после высыхания или отверждения твердую, однородную и прозрачную пленку.

Эмаль — суспензия пигментов или их смесей с наполнителями в лаке, образующая после высыхания (отверждения) непрозрачную твердую пленку.

Краска — суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующая непрозрачную окрашенную однородную пленку.

Полимерная композиция — безрастворительная смесь синтетических органических смол с отвердителями, ускорителями и специальными добавками, отверждающаяся при обычной температуре и дающая на поверхности металла твердые покрытия с заданными свойствами.

Грунтовка — суспензия пигментов или их смесь с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующая после высыхания (отверждения)

твердую однородную пленку с хорошей адгезией к очищенной поверхности (подложке) и верхним слоям покрытия.

Преобразователь ржавчины — суспензия пигментов или их смесь, включающая химически активные компоненты, образующая, после нанесения на недостаточно очищенную от продуктов коррозии металлическую поверхность, твердый грунтовочный слой, химически «преобразующий» продукты коррозии и обеспечивающий хорошую адгезию к металлу и к лакокрасочному покрытию.

Шпатлевка — вязкая пастообразная масса, состоящая из смеси пигментов, наполнителей и пленкообразующего вещества и предназначенная для заполнения неровностей и углублений и сглаживания окрашиваемой поверхности.

Растворитель — органическая летучая жидкость (углеводород, кетон, спирт, эфир и др.) или смесь подобных жидкостей, применяемая для растворения пленкообразующих веществ и придания необходимой консистенции (вязкости) лакокрасочному материалу.

Разбавитель — органическая летучая жидкость, применяемая для разбавления готовых лакокрасочных материалов заводского изготовления с целью снижения их вязкости и перевода в состояние, пригодное для нанесения на окрашиваемую поверхность.

Пигмент — (органический или неорганический) — природное или синтетическое сухое красящее вещество, нерастворимое в дисперсионных (лакокрасочных) средах и способное образовывать с пленкообразующим веществом окрашенное покрытие.

Наполнитель — сухое, как правило, неорганическое вещество, нерастворимое в лакокрасочном материале, применяемое в качестве добавки к пигментам для придания покрытию требуемых свойств.

Пластификатор — органический (практически нелетучий) продукт, вводимый в пленкообразующее вещество для придания покрытиям необходимой эластичности.

Отвердитель — химическое органическое вещество, вводимое в состав некоторых полимеров и лакокрасочных материалов для отверждения — процесса самопроизвольного образования поперечных связей (трехмерной сетки) между макромолекулами пленкообразователя.

Ускоритель (инициатор) отверждения — химическое вещество, вводимое в пленкообразователь для повышения скорости отверждения полимера.

Смывка — жидкий состав, созданный специально для снятий (удаления с поверхности) старых лакокрасочных покрытий.

Как указывалось, защитное покрытие состоит из грунтовочных и покрывных слоев. Грунтовки составляют первый слой всякой защитной системы, наносятся непосредственно на защищаемую поверхность, улучшают адгезию и противокоррозионные свойства комплексного покрытия. Свойства грунтовок зависят от состава входящих в них компонентов. Они существуют в виде пассивирующих, фосфатирующих, протекторных, изолирующих грунтовок и преобразователей ржавчины.

Пассивирующие грунтовки содержат ионы хромата, которые переводят поверхностный слой металла в пассивное состояние. Фосфатирующие грунтовки образуют на металле защитные фосфато-железные пленки. Протекторные грунтовки содержат в своем составе порошки цинка или алюминия, которые благодаря своим электроотрицательным свойствам сдвигают потенциал стали к более отрицательным значениям, что переводит сталь в катодное состояние и обеспечивает дополнительно катодную (электрохимическую защиту) находящейся под покрытием металлической поверхности. Изолирующие грунтовки защищают металл

5.3.2.Основы защитных свойств лакокрасочных и полимерных покрытий

Защитное действие лакокрасочных и полимерных покрытий, нанесенных на металл, формально может быть объяснено экранирующим (барьерным) эффектом, в результате которого корродирующая поверхность металла механически изолируется от контакта с агрессивной средой. Однако, противокоррозионное действие покрытия не исчерпывается лишь его изоляционными свойствами, поскольку любое отвержденное покрытие в той или иной степени проницаемо для водных электролитов, паров воды, атмосферного кислорода, сероводорода, двуокиси углерода, а также для других органических жидких сред. Проникновение к поверхности металла указанных коррозионных сред и содержащихся в них агрессивных компонентов вполне достаточно для протекания коррозионного процесса металла под покрытием. Однако, как показывает практика, большинство покрытий этому процессу успешно противостоит, что и определяет защитные свойства рекомендованного для данных условий покрытия. Каков же механизм торможения коррозии под защитным покрытием?

Согласно имеющимся представлениям существенное торможение коррозионного процесса металла под защитным покрытием обусловливается двумя взаимозависимыми комплексами факторов: способностью покрытия резко замедлять диффузию и перенос коррозионно-активных сред и компонентов к металлической поверхности, а также, что наиболее важно, взаимодействовать физико-химически с металлом таким образом, что поверхность металла существенно изменяет свои первоначальные физические и даже механические свойства. Благодаря этому проникшая к поверхности металла агрессивная среда не в состоянии (при некоторых условиях) реализовать свои коррозионно-агрессивные свойства. В результате коррозионный процесс на границе раздела фаз металл-покрытие заметно тормозятся, защитное покрытие длительно сохраняет свои первоначальные свойства на границе раздела фаз металл-покрытие заметно тормозится, защитное покрытием не выходит из минимально допустимых значений.

Способность покрытий задерживать проникновение к поверхности металла агрессивных электролитов, паров воды и газов, органических углеводородных сред, иными словами — способность их ослаблять контакт агрессивной среды с металлом и тем самым влиять на кинетику

коррозионного процесса, является необходимым, но все же недостаточным условием торможения коррозионного разрушения металла. Достаточным является адгезионное взаимодействие активных групп покрытия с активными центрами на поверхности металла, т.е. перевод металла в так называемое квазипассивное состояние, что не позволяет даже проникшей к металлу агрессивной среде активно с ним взаимодействовать.

Как известно, барьерные свойства защитных покрытий во многом определяются диффузионными характеристиками полимерного слоя. А они во многом зависят от сплошности покрытия, т. е. от отсутствия или наличия в нем пор и дефектов, характера структуры защитного слоя и т.д. Полимерный слой, как правило, является монолитным: он состоит из участков различной плотности и толщины, пронизан многочисленными порами, капиллярными каналами и зазорами, образующимися в результате теплового движения частей макромолекул пленкообразователя как в период высыхания, так и затем—в отвержденном состоянии.

Проникновение жидкой и газообразной среды через полимерный слой покрытия осуществляется несколькими механизмами. Один из них капиллярное проникновение среды к металлу через поры и несплошности покрытия. Другой реализуется через осмотический процесс перемещения электролита с разной концентрацией через полунепроницаемую мембрану — покрытие, отделяющее металл от агрессивной среды. Под воздействием осмотического давления происходит проникновение молекул электролита с меньшей концентрацией ионов солей к поверхности металла, где может искусственно возникнуть значительная концентрация солей в электролите, например, в результате недостаточной очистки металлической поверхности от растворимых в воде компонентов. Молекулы воды, растворяя имеющиеся на металле соли, создают под покрытием микрорастворы с большой концентрацией ионов, куда и направляются через полу непроницаемый полимерный слой ионы агрессивной среды. В результате под покрытием накапливается некоторый объем электролита, в котором возникает повышенное давление. Вследствие этого покрытие частично отрывается от металлической поверхности, и в данном месте покрытия образуется пузырь, наполненный электролитом, который впоследствии лопается. При этом создаются условия для локальной коррозии металла, а затем, по мере роста числа пузырей, происходит полное разрушение защитного слоя и под ним начинается сплошная коррозия металла. Это обычное состояние металла под некачественно нанесенным покрытием.

Существенное влияние на процесс коррозии металла под покрытием оказывает скорость проникновения ионов электролита через пленку полимера, а также то, какие из коррозионных агентов (более или менее агрессивные) достигают металлической поверхности. Большую роль играет скорость отвода продуктов коррозии через эту пленку в обратном диффузии и осмосу направлении и другие более или менее важные факторы. Однако основное противокоррозионное действие полимерного покрытия на металл в значительной степени определяется их взаимодействием на границе раздела

фаз, которое характеризуется таким суммарным понятием как адгезия покрытия с металлом.
В основе адгезии лежит сложный процесс взаимодействия активных функциональных групп пленкообразователя с активными центрами на поверхности металла. В результате между покрытием и металлом образуются прочные и устойчивые во времени физические и химические связи. Вместе с тем происходит изменение энергетического состояния поверхности металла под покрытием, обусловленное адсорбционными и хемосорбционными процессами. Благодаря этому сдвигается в положительную сторону станционарный потенциал металла, затрудняется течение анодной реакции ионизации металла, снижается плотность тока анодной поляризации. В итоге металл переходит в состояние, близкое к пассивности, и становится практически нечувствительным к агрессивным электролитам. Если даже кое-где поверхность металла активируется, то образующиеся продукты коррозии заполняют поровые каналы и тормозят дальнейшее развитие коррозионного процесса.

Таким образом, силы адгезии покрытия с металлом эффективно препятствуют протеканию коррозионного процесса под покрытием до тех пор, пока они сохраняются на большей части защищаемой поверхности. Из этого ясно, какое решающее значение в обеспечении высокой адгезионной связи между покрытием и металлом имеет тщательная очистка (подготовка) металлической поверхности перед нанесением покрытия. При недостаточно тщательной очистке поверхности или недоучете влажности воздуха совершенные коррозионно-стойкие защитные покрытия в данной агрессивной среде, хотя и остаются неразрушенными и сохраняют все свои первоначальные свойства, все же не могут реализовать своих гарантированных противокоррозионных свойств.

Защитная способность покрытия, при наличии высокой степени адгезии, определяется, в первую очередь, толщиной, сплошностью, а также равномерностью толщины полимерного слоя. Поэтому для каждой конкретной системы покрытия существует суммарная критическая толщина (определенное число слоев), при которой сопротивление в порах покрытия становится близким сопротивлению всего покрытия в целом.

Адгезионная прочность покрытия в значительной мере определяется химической природой и физико-химическими свойствами лакокрасочного или полимерного материала, условиями формирования пленки, ее структурой, фазовым состоянием и физико-механическими свойствами. Адгезия возрастает с увеличением числа полярных функциональных групп в пленкообразователе (например, в лакокрасочных материалах на основе эпоксидных смол). Мономеры и олигомеры, входящие в состав пленкообразователей, способные своими полярными группами хемосорбироваться на металлической поверхности и образовывать при последующей полимеризации (отверждении) прочные связи с металлом, дают наиболее эффективные и долговечные на металле защитные покрытия.

В свою очередь, на способность пленки покрытия тормозить процесс проникновения электролитов агрессивной среды к металлу большое влияние оказывает структура полимерной пленки (одномерная, трехмерная), ее химсостав, полярность, фазовое и физическое состояние отвержденной пленки. Так, наиболее низкой проницаемостью и высокой долговечностью характеризуются полимеры с трехмерной сетчатой структурой.

Исходя из особенностей взимодействия полимерных пленок с металлической поверхностью и учитывая, что оптимально металл под пленкой должен находиться в неактивном (квазипассивном) состоянии, очень большой эффект на защитные свойства покрытий оказывают вводимые в пленкообразователь ингибиторы коррозии. Но их введение в полимерный материал *и защитное* действие в твердой пленке должно быть согласовано, в первую очередь, с адгезионными свойствами покрытий, так как в противном случае эффект ингибирования может оказаться незначительным. В настоящее время в нашей стране и за рубежом проводятся большие исследования по подбору для лакокрасочных материалов ингибиторов коррозии, методам их ввода в лакокрасочные и полимерные композиции, повышению защитных свойств уже известных систем.

5.3.3. Классификация лакокрасочных материалов и покрытий

Все выпускаемые промышленностью лакокрасочные материалы подразделяются на основные (лаки, краски, эмали, грунтовки, шпатлевки), промежуточные (растворители, разбавители), вспомогательные (отвердители, ускорители, мастики, смывки и т. д.).

Основные лакокрасочные материалы классифицировали раньше согласно ГОСТ 9825-73 по трем признакам: химическому составу (типу пленкообразования), преимущественному назначению и условиям эксплуатации. Эта классификация сохранила свое значение и сейчас.

По химическому составу лакокрасочные материалы (лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки) разделяются на две группы — на основе поликонденсационных и полимеризационных смол (табл. 32).

На поликонденсационных смолах для целей антикоррозионной защиты резервуаров выпускают: пентафталевые (ПФ), глифталевые (ГФ), полиуретановые (УР), полиэфирные насыщенные (ПЛ) и ненасыщенные (ПЭ), эпоксидные (ЭП).

Из материалов, изготавливаемых из полимеризационных смол, для указанной цели заслуживают внимания:

— перхлорвиниловые (ХВ), поливинилацетальные (ВЛ);

— на основе сополимеров винилхлорида (ХС)

По преимущественному назначению и условиям эксплуатации в резервуарах лакокрасочные материалы подразделяются на атмосферостойкие, водостойкие, маслобензостойкие и химически стойкие. Покрытия их на основе стойки к атмосферным воздействиям в различных климатических условиях; к воздействию пресной и минерализованной вод и

их паров; к воздействию нефти и нефтепродуктов, масел и смазок, содержащих не более 20 % ароматических соединений; к воздействию химреагентов и их паров.

По условиям эксплуатации эти среды (применительно к условиям эксплуатации резервуаров) классифицируются от 1 до 7 группы следующим образом (табл. 33)

— водостойкие для морской, пресной вод и их паров — 4; в том числе для пресной воды и ее паров — 4,1; для морской воды — 4,2.

— маслобензостойкие — 6, в том числе минеральные масла и смазки — 6,1, нефть, бензин, керосин и другие нефтепродукты — 6,2.

— химически стойкие — 7, в том числе агрессивные газы, пары и жидкости — 7,1, в т. ч. растворы кислот — 7,2, растворы щелочей —7,3.

Достоинства и недостатки наиболее используемых защитных материалов приведены в табл. 7.3.

Для обозначения марок эмалей и лаков в России используют буквенноцифровую систему, состоящую из пяти групп знаков для эмалей и четырех групп знаков для лаков.

Первая группа. Словом обозначается наименование лакокрасочного материала (грунтовка, шпатлевка, лак, эмаль).

Вторая группа обозначается двумя буквами и определяет тип основного пленкообразователя по химическому составу (ПФ, ГФ, ВЛ, ХС, ФЛ, ЭП и т.д.). Для лакокрасочных материалов, обладающих специфическими свойствами, между первой и второй группой знаков через тире ставят индексы: Б —без активного растворителя, П — порошковые и т.д.

Третья группа представляется только одной цифрой (от 1 до 9) и отделяется от второй тире, что определяет основное назначение лакокрасочного материала.

Четвертая группа знаков идет вслед за цифрой назначения материала и определяет порядковый номер, присвоенный данному лакокрасочному материалу и обозначается одной, двумя или тремя цифрами.

Пятая группа знаков идет отдельно и определяет цвет эмали и обозначается полным словом.

Например: шпатлевка ЭП-00-10. Шпатлевка — вид материала; ЭП — обозначение пленкообразователя по химическому составу.

Таблица 32

Классификация некоторых лакокрасочных материалов по типу пленкообразующей основы

Обозначение	Пленкообразующая основа
АБ	Ацетобутиратцеллюлозные
АУ	Алкидно-уретановые
АЦ	Ацетилцеллюлозные
БТ	Битумные

ВА	Поливинилацетатные
ВЛ	Поливинилацетальные
ВН	Винилацетиленовые
ГФ	Глифталевые
ЭП	Эпоксидные
БЭП	Эпоксидные без
ЭС	Полиэфирно-стирольные
КЧ	Каучуковые
ПС	Полистирольные
ПФ	Пентафталевые
ПЛ	Полиэфиры насыщенные
ПЭ	Полиэфиры
УР	Полиуретановые
ФА	Фенолалкидные
ФЛ	Фенольные
ФП	Фторопластовые
ФР	Фуриловые
ХВ	Перхлорвиниловые
ХК	Хлоркаучуковые
ХС	Сополимеры
ЭФ	Эпоксиэфирные

Металлонаполненные (порошки алюминия и (или) цинка) (эпоксидная), 00— обозначение шпатлевки; 10—порядковый номер.

Эмаль П Ф-2 41ПМ черная. Эмаль — вид материала;

ПФ — обозначение эмали по химсоставу (пентафталевая); 2 — группа материалов по назначению (ограниченно атмосферостойкая); 41— порядковый номер; ПМ — полуматовая; черная — цвет эмали.

Эмаль Б-ЭП-795. Эмаль — вид материала; Б — безрастворительная; ЭП — пленкообразователь эпоксидный; 7 — химически стойкий; 95 — порядковый номер.

В последнее время в нашей стране часто используются фирменные названия марки того или иного лакокрасочного материала, в том числе и зарубежных стран. Это делается с целью скрыть состав новых марок ЛКМ.

Системы защиты лакокрасочных покрытий для предотвращения коррозии внутренней и верхней поверхности стальных резервуаров типа РВС, предназначенных для сбора и оперативного хранения нефти и нефтепродуктов, должны удовлетворять многим требованиям, но основные

среди них: высокая защитная способность в агрессивных средах, контактирующих с резервуаром, способность высушиваться или отверждаться при обычной (а еще лучше — при пониженной) температуре, достаточно высокая деформативность, технологичность при нанесении на защищаемую поверхность существующими механизированными средствами (краскораспылителями), способность наноситься на металлическую поверхность в условиях повышенной влажности атмосферы и недостаточно очищенной поверхности.

Приводимые ниже системы водонефтестойких покрытий рекомендуются для противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров, где металл контактирует, как правило, со средне- и высокоагрессивными жидкими и газообразными средствами, а также для защиты внешней поверхности резервуара от атмосферного воздействия среды или периодического облива нефтью и нефтепродуктами. Очевидно, что для внутренней и внешней поверхности резервуаров используются свои системы лакокрасочных покрытий.

Таблица 33.

Классификация лакокрасочных материалов по назначению (условиям эксплуатации)

Материалы	Назначение	Группа
Атмосферостойкие	Для наружной окраски изделий и конструк-ций, эксплуатирующихся на открытом воздухе и различных климатических условиях.	1
Водостойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся в воде (минерализованной, морской, пресной) и в атмосфере их паров.	4
Маслобензостойкие	Для окраски изделий и конструкций, эксплуа-тирующихся в светлых нефтепродуктах и ти, содержащих не более 20 % ароматических	

	соединений, минеральных масел и консис-	
	тентных смазок	6
Химически стойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся в кислотах, щелочах и других	
	химических веществах, в атмосфере их паров	7
Термостойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся при повышенных температурах	9
Грунтовки		0
Шпатлевки		00

Таблица 34.

Основные преимущества и недостатки отдельных пленкообразователей, используемых для противокоррозионной защиты резервуаров.

Тип связующего	Преимущества	Недостатки
Виниловые	Хорошие атмосферостойкость и химическая стойкость, быстрое высыхание, хорошая стойкость к слабым растворителям, хорошая ремонтопригодность.	Низкое содержание сухого вещества (25—30 %), содержание большого количества органических растворителей, низкая теплостойкость, неудовлетворительная смачивающая способность, необходимость тщательной подготовки поверхности, соблюдение мер предосторожности при резке и сварке из-за возможности выделения хлора.
Цинкосили-	Хорошая атмосферостойкость	Только песко- и дробеструйная очистка

катные	высокая твердость, хорошая стойкость к органическим раст-ворителям, высокая теплостойкость.	поверхности, необходимость определенной шероховатости подготовленной под окраску поверхности, трудность нанесения пленки равномерной толщины.
Эпоксидн	Хорошая водостойкость и ческая стойкость, хорошая адге-зия ко многим подложкам, высо-кая стойкость к истиранию, хо-рошая прочность.	Нестойкость к ультрафиолетовому из-лучению, неудовлетворительная ремон-тоспособность, способность к мелению, зависимость полноты отверждения от температуры нанесения (не ниже 5—10 °*C)*, токсичность.
Полиэфир-ные композиционные	Хорошие водо- и нефтестойкость, хорошая адгезия к недос-таточно качественной подготов-ке поверхности, высокая стой-кость к истиранию, хорошая прочность и деформативность, способность отверждаться при низких температурах (до —20 °С).	Ослабление адгезии при недостаточно обезжиренной поверхности, необходимость механо-химической обработки поверхности металла под жидким покрытием, токсичность, длительный срок полного отверждения.

5.3.4.Ингибированные лакокрасочные покрытия

Введение ингибиторов коррозии (ПАВ) в лакокрасочные покрытия преследуют две основные цели: путем адсорбции поверхностно-активного реагента из лакокрасочного материала на границе раздела фаз изменить

физико-химические свойства металлической поверхности, а с другой стороны — придать защитной пленке полимера дополнительные свойства, повышающие ее адгезию с металлической поверхностью. Научно обоснованно подобранные ингибиторы коррозии для лакокрасочных покрытий способствуют длительной пассивации металлической поверхности и, активно взаимодействуя с пленкообразующими Л КМ, изменяют физико-химические свойства защитных пленок (их пористость, паропроницаемость и т.д.). Таким образом, ингибиторы коррозии в лакокрасочных материалах выступают в качестве своеобразных модификаторов металлической поверхности, заметно повышающих защитные свойства полимерных пленок. Этим они отличаются от модификаторов продуктов коррозии, поскольку ими можно пользоваться даже на плохо очищенной поверхности металла.

Для модификации ЛКМ применяют вододиспергируемые и маслорастворимые реагенты. Установлено, что ингибиторы заметно увеличивают защитную способность эпоксидных и полиэфирных покрытий. Разработаны ингибированные эпоксидные лакокрасочные материалы марок ИП-374, ИП-674, ИП-774, предназначенные для защиты черных и цветных металлов от атмосферной коррозии. Ингибиторы марок ИКБ-2, ИКБ-4Н, сульфонат аммония, хлорид АБДМ-аммония повышают защитные свойства покрытий на основе эпоксидно-пековой эмали ЭП-5116 (ТУ 6-10-1369-78).

Ингибитор ИП-1 рекомендовано вводить в грунтовки в количествах (%): ХС-068—1,2, ФЛ-ОЗК —1,0, пентафталевые эмали —1, шпатлевку ЭП-00-10—1. Ингибитор вводят в лакокрасочный материал в 25%-м растворе сольвента.

На основе латекса ВХВД-65Д (ТУ 6-01-1170-78) и таннина, выполняющего функцию ингибитора, разработан грунтовочный лакокрасочный материал, который образует ингибированное покрытие, защищающее сталь от коррозии в течении 6 мес. По такому покрытию, даже по прошествии этого времени, можно без ущерба для адгезии нанести эпоксидные, эпоксиднополиэфирные, пентафталевые, фенолформальдегидные грунтовки и эмали без ухудшения защитных свойств комплексного покрытия, поскольку данной композицией может быть окрашен металл с ржавчиной толщиной до 100 мкм. При этом грунт не мешает сварке, не оказывает отрицательного влияния на качество сварных соединений.

Очевидно, модифицирование лакокрасочных и полимерных материалов ингибирующими коррозию добавками будет неуклонно расширяться, а преимущество ингибированных материалов перед неингибированными делает эти защитные покрытия предпочтительными, особенно для антикоррозионной защиты таких крупногабаритных сооружений как стальные резервуары. Это подтверждается появлением новых марок ингибированных материалов.

5.3.5. Металлонаполненные защитные покрытия

Противокоррозионные покрытия, содержащие значительное количество металлических пигментов и наполнителей, относятся к металлнаполненным или композиционным.

Эти пигменты и наполнители существенно повышают барьерные свойства различных пленкообразующих материалов, удлиняя путь диффундирующих молекул агрессивной среды через покрытие. Снизить скорость диффузии воды и кислорода через пленки защитных покрытий, и, следовательно, скорость коррозии металла, кроме введения в состав связующих (пленкообразователей) различных наполнителей и пигментов, можно, используя связующие с наиболее высоким ионным сопротивлением, увеличить толщину покрытия, применяя материалы с меньшим количеством растворителей.

За последнее время в нашей стране и за рубежом большой интерес в качестве масловодобензостойких лакокрасочных материалов привлекают цинкнаполненные или протекторные покрытия. Для изготовления цинкнаполненных лакокрасочных материалов используют различные связующие на основе водных растворов силикатов щелочных металлов, кремнийорганических силикатов, эпоксидных, эпоксикаменноугольных, эпоксиэфирных и полиуретановых смол. Материалы на основе силикатов и порошкообразного цинка называются цинк-силикатными.

Как все высокопигментированные композиционные покрытия, цинкнаполненное покрытие до некоторой степени пористо. Мера участия разных частиц цинка в поддержании электрического контакта между порошком цинка и металлической подложкой различна (от максимальной до нуля) и обусловлена высоким содержанием металлического цинка в композиции, а также уменьшением объема покрытия при его высыхании. Основное действие частиц цинка в покрытии связано с его электрохимическим воздействием на поверхность защищаемого металла.

5.3.6. Металлополимерные защитные покрытия

К комбинированным покрытиям, используемым для противокоррозионной защиты стальных металлоконструкций, в том числе и резервуаров, относят металл изационно-лакокрасочные покрытия, представляющие собой двухслойные системы, нижний слой которых получен металлизацией основного металла, а верхний — нанесением лакокрасочного покрытия.

В последние годы в нашей стране и за рубежом наблюдается повышенный интерес к комбинированным металлополимерным покрытиям. Это объясняется значительным преимуществом этих покрытий перед каждым в отдельности взятым (синергетический эффект):

большой срок службы, который в 3-4 раза превышает срок службы лучших лакокрасочных покрытий. Комбинированные покрытия легко

ремонтируются, количество наносимых лакокрасочных слоев меньше (1—2 вместо 4—6), затраты при ремонте и восстановлении ниже, чем при нанесении обычных ЛКМ.

Надежность и длительный срок противокоррозионной защиты стали в различных коррозионных средах (особенно в средне- и сильноагрессивных), обусловлено электрохимическим (протекторным) эффектом первого вспомогательного слоя покрытия из цинка и алюминия и изолирующими (барьерными) свойствами основного лакокрасочного слоя. Проникшая через мельчайшие поры в покрытии жидкая среда воздействует сначала на протекторный слой металла, который нейтрализует ее агрессивное воздействие путем химического взаимодействия (образование окислов).

Согласно СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии» их рекомендуют широко применять для долговременной защиты внутренней и внешней поверхности стальных резервуаров в средне- и сильноагрессивных условиях.

Металлизационными покрытиями называют тонкие пленки цветных металлов (алюминий, цинк, их сплавы) толщиной 100-200 мкм, нанесенные на стальную подготовленную и очищенную поверхность газопламенным, газодинамическим, электродуговым или плазменным напылением. Эти покрытия практически нестойки в агрессивных средах нефтяной промышленности, так как в сильноминерализованных средах они электрохимически очень быстро (за 3-6 мес.) растворяются и поэтому оставляют сталь без защиты.

Вопрос. 5.4. Электрохимическая защита днища и нижних поясов нефтяных резервуаров [2]

Такой вид противокоррозионной защиты металла днища и нижних поясов находит уже промышленное применение на нефтепромыслах Урала и Поволжья как дополнение к уже применяемым средствам борьбы с коррозией. Это связано с тем, что нефтедобывающие предприятия не охватывают другими, более эффективными, методами всего нефтепарка промыслов из-за отсутствия материалов, обученного персонала и благоприятного времени года.

Следует отметить, что самостоятельное применение электрохимической защиты резервуаров типа РВС практически невыгодно из-за больших расходов электрического тока и цветных металлов. Поэтому она обязательно сочетается с защитными покрытиями. Такая система противокоррозионной защиты наиболее эффективна, так как оба метода дополняют друг друга: при неизбежном со временем появлении в покрытии пор и дефектов

электрохимическая защита обеспечивает минимум коррозии именно в этих дефектных местах.

Опыт применения этого способа защиты от коррозии еще невелик и не показал особых преимуществ перед другими методами борьбы с коррозией, если не считать того, что устройство ЭХЗ возможно в любое время года, в т.ч. в зимних условиях. С другой стороны, еще не доказано, что эта система защиты от коррозии достаточно эффективна в сероводородсодержащих средах, особенно при осаждении на металле сульфида железа.

Электрохимической называется защита металла от коррозии, осуществляемая принудительным сдвигом потенциала защищаемого металла в катодную сторону (катодная поляризация), когда металл становится

катодом. Коррозии при этом он не подвергается в агрессивной среде до тех пор, пока его потенциал поддерживается в заданных пределах - минимально - минус 0,85 В и максимально - минус 1,1. Превышение максимального значения потенциала оказывает очень вредное влияние на состояние

защитного покрытия, заставляя его отслаиваться от металла. А вот без покрытия потенциал может достигать и больших значений, однако расход электроэнергии и цветных металлов при этом чрезвычайно велик и себя не оправдывает.

В качестве анода - жертвенного металла, на котором идут анодные процессы растворения металла или выделения анодных продуктов коррозии, в случае протекторной защиты выступает цветной металл (алюминий, цинк, магний или их сплавы), который имеет высокий отрицательный потенциал и легко сдвигает потенциал защищаемого металла в нужную отрицательную сторону, сам при этом растворяясь до конца. Поскольку такой металл легко менять, то защита от коррозии ценной конструкционной установки, аппарата или части резервуара, контактирующего с водной фазой среды, обеспечивается затратой на простое изделие из цветного металла. В случае катодной защиты сдвиг потенциала осуществляется электрическим током, а в качестве анода используется практически нерастворимый в среде металл - анод. Если на защищаемой поверхности конструкции имеется покрытие, то расход электрического тока невелик и себя оправдывает, но при плохом качестве защитного покрытия внешний ток очень велик и не всегда оправдан.

Необходимо отметить, что в резервуаре используют две системы электрохимической защиты: внутри резервуара для замедления коррозии днища и нижних поясов контактирующих с подтоварной (сточной или пластовой водой) и с внешней стороны днища - устройством, чаще всего, протекторной защиты, при которой аноды из цветных металлов (протекторы) устанавливаются в почве по периметру днища.

Совокупность защищаемого сооружения, протекторов, окружающей их электропроводной среды и соединительных проводов образует систему протекторной защиты резервуара.

Основные параметры системы протекторной защиты — электродный потенциал стенки резервуара в водной фазе среды и плотность тока на защищаемой поверхности. К параметрам протектора относят также рабочий потенциал и ток протектора, сопротивление растеканию тока, сопротивление

токопровода, срок действия протектора и др. Протекторная защита — разновидность катодной защиты и не требует внешнего источника тока. Необходимый для осуществления защиты поляризационный ток создает электрохимический элемент, в котором роль анода играет цветной металл или сплав. Для изготовления протекторов нужной конфигурации используют чаще всего сплавы магния, цинка и алюминия. Наиболее распространенные протекторы, выпускаемые промышленностью для защиты судов морского флота, подземных сооружений трубопроводов и др. — это марки ПМ5 У, ПМ10У, ПМ20У, протекторы с анодами ПМ5, ПМ10, ПМ20. Станционарные потенциалы протекторов с анодами из сплава МПУ и МПУ-вч соответственно равны 1,6 и -1,62В, что вполне достаточно для требуемого сдвига потенциала защищаемого металла в катодную (защитную) сторону. Теоретическая токоотдача составляет 2332 А.ч/кг. Широко используются для защиты резервуаров магниевые аноды П1-68, П269, П369 и П469, выпускаемые для защиты от коррозии морских нефтепромыслов. Есть протекторы пруткового типа ПМП. ВНИИСТ рекомендует магниевые, алюминиевые цинковые протекторы марок МП, АП и ЦП.

Все практические вопросы применения протекторной защиты для защиты внутренней полости резервуаров на нефтепромыслах, связанные с расчетами числа протекторов, методами их крепления на днище, правила ее пуска, контроля и эксплуатации подробно изложены и Инструкции по протекторной защите внутренней поверхности нефтяных резервуаров ВСП-158-83, разработанной в 1984 г. ВНИИСТ (Москва).

ТатНИПИнефть (г. Бугульма) также разработан РД по проведению таких работ в резервуарах РД 39-0147585-002-93.

Для расчета протекторной защиты внутренней поверхности стальных резервуаров необходимы следующие исходные данные:

- режим работы резервуара;

- диаметр резервуара;

- толщина стенки нижнего пояса и днища резервуара;

- характеристика подтоварной воды (общая минерализация или удельно» электрическое сопротивление, щелочность, газовый состав);

- уровень подтоварной воды.

Расчет протекторной защиты приведен в Инструкции ВНИИСТ, а такж< более детально, с применением других типов анодов из цветных металлов РД ТатНИПИнефть 39-0147585-002-93.

В этих же документах приводится пример расчетов, что позволяв правильно использовать рекомендуемые формулы.

Еще раз подчеркиваем, что протекторная защита внутренне? поверхности РВС тогда эффективна, когда на защищаемую зону нанесено изоляционное покрытие. В ином случае само растворение протекторов Е сточных водах промыслов настолько велико, что делает этот вид защить очень дорогим.

Катодная защита внутренней полости внешним током обеспечивается с помощью наложенного тока от внешнего источника энергии, обычно выпрямителя, который преобразует переменный ток промышленной частоты в постоянный. Отрицательный полюс источника подключают к защищаемому сооружению (в данном случае - к стенкам и днищу резервуара), которое выполняет роль катода. Анод электрической цепи - специальное анодное устройство, подключаемое к положительному полюсу источника. Ток, проходящий от анодного устройства к защищаемому сооружению, создает в водной фазе среды электрическое поле, обуславливающее уменьшение потенциала стенки резервуара и днища, что в конечном счете приводит к прекращению на них анодных коррозионных процессов. Однако еще не доказано, что этот вид защиты оправдывает себя в сероводородсодержащих средах.

Для катодной защиты используют катодные станции с преобразователями. Они оснащены понижающим трансформатором или автотрансформатором, выпрямительным устройством ' (кремниевым, селеновым или германиевым) и устройством для регулировки выходных напряжений и тока.

Автоматические катодные станции снабжены специальными блоками,

обеспечивающими автоматическое регулирование электрических параметров защиты (мощности, тока или напряжения). Автоматическое регулирование позволяет ограничить и поддерживать в заданных пределах разность потенциалов между защищаемым металлическим сооружением (резервуар) и анодными блоками. Для обычных катодных станций с максимальной защитой слой тока не более 50А выпускают автоматическую приставку (БАКС-50). К автоматическим катодным станциям относят и преобразователи типа ПАСК. •

Перечень рекомендуемых для катодной защиты автоматических станций приведен во всех справочниках.

Аноды для катодной защиты резервуаров применяются в специальном исполнении, они должны быть малорастворимыми при работе катодной защиты. Это - железокремнивые сплавы марки С-15, ЗЖК, АКО, графитопласт АТМ-1 и другие марки. В качестве анодов, если нет этих, используют стальные и чугунные трубы, рельсы и т.д. Для катодной защиты резервуаров ТатНИПИнефть разработал и рекомендует аноды специальной конструкции, приспособленные для размещения внутри резервуаров.

Все вопросы практического применения катодной защиты, необходимые расчеты, схема расположения анодов, их устройства, монтажа, эксплуатации

и контроля катодной защиты изложены в РД 39-0147585-006-86 «Инструкция по монтажу и эксплуатации комплексной защиты резервуаров РВС от коррозии» разработанной институтом ТатНИПИнефть (г. Бугульма).

Вопрос 5.5. Применение ингибиторов коррозии для защиты внутренней поверхности резервуаров

В нефтяной промышленности для снижения коррозии широко применяются ингибиторы коррозии пленкообразующего типа, способные образовать на защищаемой поверхности барьер из молекул, которые предотвращают контакт металла с коррозионно-агрессивной средой.

Отличительная особенность современных марок ингибиторов коррозии - это сравнительно длительный срок защиты (от нескольких дней до недель) металла при их отсутствии в среде. Это свойство ингибиторов называется последействием.

Благодаря образованию на поверхности металла особого барьера, препятствующего проникновению к металлу ионов агрессивной среды, ингибиторы коррозии изменяют кинетику электрохимических реакций и тем самым обеспечивают длительную защиту и сохранность металлов.

Современные ингибиторы коррозии пленкообразующего типа, применяемые в нефтегазовой промышленности, имеют одну общую особенность - они являются поверхностно-активными веществами катионного типа, имеют дифильную структуру, состоят из полярной адсорбционно-активной группы и длинной гидрофобной цепи с числом углеводородных групп от 16 до 22. Благодаря такой структуре они способны образовывать на защищаемой поверхности или на границе раздела жидких фаз особые ориентированные и структурированные защитные пленки барьерного типа. Эти пленки тормозят не только коррозию металла, но и блокируют химическую активность продуктов коррозии сульфидов железа, **т.е.** способны предотвращать появление пирофорных продуктов. А последние способы самовозгораться и вызывать пожары и взрывы в резервуарах.

Ингибиторы, находящиеся в защитной пленке, тормозят коррозию металлов при очень малых дозировках. Однако, при обычно принятом применении ингибиторы для резервуаров практически непригодны. Их можно применять только в качестве защитных пленок на нефтяной основе, периодически наносимых на металлическую поверхность.

При этом способе их наносят на поверхность кровли и верхних поясов в виде нефтяных растворов, периодически распыляемых из специальных приспособлений. В газо-воздушной среде эти пленки, время от времени возобновляемые, могут обеспечить защиту металла в течение 1-2 недель, после чего защитная пленка ингибитора должна возобновиться. Сейчас разработаны такие ингибирующие композиции, когда стенки и кровлю резервуара можно временно защитить на срок от 1 до 2-х лет, что достаточно

для выбора подходящего времени и применить для защиты химостойкие органические покрытия.

В качестве ингибирующих композиций с большим сроком последействия разработаны составы, которые намного дольше и необратимо закрепляются на защищаемой поверхности, чем обычная ингибированная нефтяная пленка. Этим и достигаются более редкие обработки защищаемой поверхности.

В качестве основных ингибиторов композиции, добавляемых в сырую нефть в количестве 10-20 %, используются промышленно выпускаемые марки (Нефтехим, Викор, ИКБ, АНП, ГИПХ, СНПХ и зарубежные - СК-378, Арквады, Диамины ТДО и др.).

В качестве модификаторов, преобразующих и подготавливающих металлическую поверхность к более прочной связи при адсорбции на металле ингибиторов и тем самым увеличивающих срок действия основного ингибитора, применяются серосодержащие оксидаты - продукты нефтепереработки.

Одной из подгрупп углеводороде- или водо-растворимых реагентов, способных образовывать на защищаемой поверхности защитные пленки, являются летучие ингибиторы коррозии. Их механизм действия связан с летучестью, т.е. со способностью этих реагентов испаряться в газовоздушной среде, а затем в процессе конденсации жидкости с ингибитором из газовой фазы на более холодных стенках крыши и верхних поясов резервуара соосаждаться вместе жидкостью и образовывать на металлической поверхности защитные пленки.

Благодаря такой способности, пленкообразующие ингибиторы контактного действия (т.е. адсорбирующиеся из нефти) проявляют достаточно выраженное последействие: будучи раз нанесенными вместе с нефтью на защищаемую поверхность они оказывают свое действие в течение определенного времени без неооходимости их возобновления в защитной пленке нефти.

Летучие ингибиторы бесконтактного действия, хотя и обладают такой способностью (что позволяет их также применять в режиме последействия), все же лучше действуют в условиях непрерывного воздействия, т.е. постоянной подачи их испарения) в газо-воздушной середе резервуара.

Таблица 34

Перечень промышленно выпускаемых и поставляемых нефтяной промышленности ингибиторов коррозии

Защищаемая система	Состав компонентов агрессивной среды	Рекомендуемые марки ингибиторов	Страна производитель
1. Газовоздушная среда нефтяных резервуаров	O_2 и (или) CO_2, сероводород до 100 мг/л, темп. В среде до 90 С	ИКНС АзНИПИнефть ТУ 6-03-458-78	Азербайджан
- // -	Сероводород	Север – 1 ТУ 38103201-76	Россия
- // -	Сероводород	Дигасфен	Украина
- // -	CO_2 - любое содержание, сероводород не более 5 мг/л	ВЖС ТУ 38107103-78	Россия
- // -	CO_2 - любое содержание, сероводород не более 10 мг/л	ИКБ – 4В ТУ 38 101460-74	Россия
- // -	- // -	СК - 378	Голландия
- // -	То же	АНП – 2М, ВР ТУ 11 3-03-7-36-83	Россия
- // -	Сероводородсодержащая среда	Нефтехим, Викор, ГИПХ, ТАРИН, СНПХ и т.д.	Россия
- // -	Содержание сероводорода и CO_2 - неограниченное	Коррексит - 7755	США
- // -	То же	Коррексит - 7798	США
- // -	Сероводородсодержащий газ	ИКБ-2-2, УР ТУ 3330241-76	Россия

В табл. 34 Представлены наиболее эффективные промышленно-выпускаемые марки углеводороде диспергируемых ингибиторов коррозии. Поскольку защитное действие каждого из указанных ингибиторов коррозии сходно, для защиты внутренней поверхности крыши и верхних поясов может быть использована любая из указанных и имеющихся в наличии марок ингибитора.

В таб. 34 Приведены физико-химические характеристики и перечень пока еще небольшого числа марок чисто летучих ингибиторов коррозии. Эти специфические химреагенты обладают высокой летучестью, что позволяет использовать их в качестве ингибиторов бесконтактного действия, проявляемого через газовоздушную среду.

Технология использования ингибиторов заключается в следующем. На внутреннюю поверхность крыши и верхних поясов наносится 5 или 10% раствора ингибитора в нефти путем распыления ингибированной нефти из форсунок. Покрыв поверхность металла тонким слоем нефти, эта пленка будет защищать от коррозии поверхность металла до тех пор, пока конденсирующаяся из газового пространства жидкость постепенно ее не смоет. На это требуется определенное время (от одного до нескольких месяцев), после чего защитная пленка возобновляется.

Периодичность обработки устанавливается практически по состоянию контрольных коррозионных образцов, устанавливаемых на кровле и верхних поясах резервуаров.

Следует отметить, что этот способ защиты и консервирования внутренней поверхности резервуаров от коррозии при оперативном хранении сероводородсодержащих нефтей пригоден для обработки всей внутренней поверхности стальных резервуаров, выведенных в резерв в качестве аварийных, или в резервуарах магистрального транспорта нефти, эксплуатирующихся в режиме так называемой подключенной (буферной) емкости.

Периодическая обработка внутренней поверхности резервуаров ингибированной нефтью не только снижает их коррозию, но и предотвращает образование внутри них взрывопожароопасных пирофорных соединений.

Летучие ингибиторы коррозии вводятся в резервуар с помощью специального устройства. Оно представляет собой пластмассовую емкость диаметром 350 мм и вместимостью 75 л, подвешиваемую к крыше люка резервуара с помощью крюков. Для выхода паров ингибитора в боковых стенках сосуда прорезаются круглые отверстия площадью не менее поперечного сечения сосуда. Максимальный объем ингибитора в контейнере - 50 л. Сверху контейнер закрывается крышкой для предотвращения разбавления ингибитора конденсирующейся и стекающей с кровли резервуара жидкостью. Заполнение контейнера ингибитором, контроль его

уровня и отбор проб осуществляется через трубку диаметром 7-10 мм, приваренную к крышке люка. Сверху трубка закрывается колпачком с целью предотвращения попадания в контейнер-резервуар атмосферных осадков.

Контроль за действием летучего ингибитора осуществляется образцами — свидетелями, установленными в кровле и верхних поясах резервуара.

Таблица 35Перечень промышленно выпускаемых парожидкофазных (летучих) ингибиторов для защиты от сероводородной коррозии резервуаров

Наименование марки реагента	**ГОСТ или ТУ**	**Завод - изготовитель**
Д-1		Фенольный завод РПТ «Укркокс» (Г. Донецк) Украина
Д-4		
Д-5		
Реагент по ТУ	ТУ 14-6-141-77	Разработчик парожидкофазных ингибиторов ЮжНИИГипрогаз (г. Донецк) Украина

<u>Примечание:</u> Годовой расход летучего ингибитора для резервуаров различной вместимости составляет от 100 до 150 л.

Оценку эффективности защитного действия летучего ингибитора ведут раздельно: до подачи ингибитора по потере массы контрольных образцов за период 15-20 дней и после ввода летучего ингибитора путем получения кривой потери веса (коррозии) во времени. Для этой цели каждые 10-25 дней снимают по два-три образца и заменяют их новыми. По полученным данным оценивают защитный эффект общепринятыми расчетами и вводят соответствующие коррективы. Целесообразно оценку защитного действия

вести по комплексному применению двух ингибиторов летучего и пленкообразующего.

Для повышения защитного действия контактных (нефтерастворимых) и бесконтактных (летучих) ингибиторов коррозии они могут использоваться одновременно, что позволяет увеличить промежуток времени для нанесения ингибированной нефти. С целью повышения эффективности ингибиторов полезно, в случае пониженной вязкости нефти, добавлять в ингибирующую смесь остатки параф инистой массы или других загустителей нефти.

Разработан целый класс ингибиторов атмосферной коррозии, к которым относятся приведенные выше ингибирующие композиции. Они используются путем нанесения на защищаемую поверхность из водных, чаще нефтяных растворов. В летучих формах они сублимируются на защищаемой .поверхности и тем самым снижают коррозию металла. При нефтедобычи для защиты кровли и верхних поясов резервуаров они оказались все же недостаточно эффективными. Поэтому они используются при распылении нефтяных жидкостей в резервуарах в виде туманов или аэрозолей.

Заслуживают большого внимания пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНСы). Правда, их относят к средствам временной противокоррозионной защиты. Но если нанесение нефтяной пленки периодически возобновлять, то это может перевести средства защиты из временных в постоянные. Но многие из них еще не испытаны. Они подразделяются на группы Д-1, Д-2, МЛ-1, МЛ-2. В состав этих реагентов входят широко известные ингибиторы: ИФХАН, НДА, ВНХ, АКОР-1, ИКБ-2 и др. В этом направлении еще предстоит поработать. В состав ПИНСов вводят пластификаторы, растворители, поверхностно-активные добавки. Такие составы широко применяются уже для долговременной защиты изделий. Составы, их название и функциональное назначение приведено в справочнике «Защита от коррозии, старения... машин, оборудования и сооружений», т. 2, М. Машиностроение, 1987, с. 564.

Для периодического нанесения ингибиторов, ингибирующих композиций или пленкообразующих нефтяных составов используют стационарные системы трубопроводов, расположенных внутри резервуаров. С помощью афегатов ЦА-320 М готовят нефтяные смеси с ингибиторами и подают эту смесь распылением в газо-воздушные пространства резервуара. 5-10 т нефти достаточно для обработки кровли и верхних поясов.

В настоящее время нашла некоторое распространение стационарная установка для разбрызгивания нефтяных растворов ингибиторов коррозии, разработанная институтом ТатНИПИнефть. Правда, монтаж этой системы труб с распылителями требует остановки работающего резервуара, пропарки и, очевидно, проведения строительно-монтажных работ, по объему равных, примерно, текущему ремонту. Чаще всего монтаж такой системы производится во время средних капитальных ремонтов резервуаров.

Нанесение ингибированной нефти осуществляется посредством системы разбрызгивателей, равномерно распределенных около поверхности кровли

резервуаров. Раствор ингибитора подается к распылителям по напорному трубопроводу диаметром 2-3 дюйма. Эффективность ингибиторной защиты определяется гравиметрические по образцам-свидетелям, расположенным в наиболее удаленных от распылителей точках кровли РВС. Количество образцов-свидетелей составляет половину числа распылителей, но не меньше трех.

Выбор общего количества разбрызгивателей зависит от радиуса окружности рядов размещения головок распылителей, расстояния между ними в рядах и количества распылителей в рядах.

Ингибитор коррозии закачивают через распылители в виде 20%-го раствора в дистилляте (нефтяном или битумном) под давлением 3-4 МПа. При отсутствии дистиллята допускается применять обезвоженную малосернистую нефть. Для улучшения распыления нефтяного раствора ингибитора рекомендуется параллельно вводить в напорный трубопровод пропан под давлением 5-15 МПа с расходом 1-3 м (при н.д.) на 1 м раствора ингибитора.

Объем раствора ингибитора при первоначальной обработке берется из расчета 0,015 м на 1 м поверхности РВС газопаровом пространстве минимального объема, рассчитанного при максимальном уровне жидкости в резервуаре. При повторных обработках объем раствора ингибитора уменьшают в два раза.

Периодичность обработок составляет 1-3 раза в квартал и уточняется в процессе эксплуатации системы защиты каждого резервуара, исходя из необходимости достижения степени защиты по контрольным образцам не менее 90%.

Учитывая, что такая периодичность слишком часта и экономически весьма дорога, Ассокор - ИПТЭР (Уфа) разработали долгодействующую композицию с химреагентами и ингибиторами, периодичность обработки кровли с которыми можно свести до 1-3 раз в год.

В настоящее время находятся в разработке аэрозольные установки, которые подают нефтяной раствор ингибитора в. виде аэрозоля или нефтяного тумана. Этот метод противокоррозионной защиты более эффективен на действующих резервуарах и показал свою эффективность.

Другой вопрос применения ингибиторов коррозии связан с их введением в лакокрасочные составы. Ингибиторы активно взаимодействуют с пленкообразующими ЛКМ, существенно изменяя физико-механические и защитные свойства покрытий. Ингибиторы придают покрытиям много полезных свойств, в первую очередь - повышенную пассивирующую способность, что улучшает защитные свойства покрытий. Кроме того ингибиторы в покрытии страхуют защитную пленку от опасности проникновения к поверхности металла агрессивной среды, а если водная фаза туда проникает, она встречается там с пассивной поверхностью.

Для добавок в ЛКМ используют АКОР-1, АКОР-10, ИКБ-2, ИКБ-4Н, ГИПХ, МСДА, НДА и т.д. На основе ингибиторов созданы

противокоррозионные грунтовки АК-0153, АК-0159, Э-АК-216 и т.д. Эти составы приведены в справочнике. Однако поиск ингибиторов для повышения защитных свойств лакокрасочных пленок продолжается.

Таким образом, сами ингибиторы или композиции на нефтяной основе, присадки этих ингибиторов в лакокрасочные материалы расширяют возможность противокоррозионной защиты резервуаров в условиях, когда наиболее эффективные и долговечные средства (органические покрытия, ЭХЗ и др.) не могут быть применены по различным причинам (времени года, отсутствия ЛКМ, отсутствия специалистов для их нанесения и т.д.). Поэтому исследования и испытания в этой области противокоррозионной защиты резервуаров интенсивно продолжаются.

Вопрос 5.6. Основные принципы комплексной защиты от коррозии резервуаров

Зональный характер коррозионного разрушения внутренней поверхности нефтяных резервуаров и, вследствие этого, разновременность выхода из строя различных участков любого резервуара из-за сквозных повреждений его стенок, ставит вопрос о защите от коррозии этих зон такими средствами и способами, которые позволили выровнять скорость утоньшения стенок резервуара и придать им в пределе равноизносность. С другой стороны - задача комплексной защиты заключается в таком повышении срока действия защитных средств, которое бы обеспечило повышение безаварийного периода эксплуатации резервуаров до амортизационного срока.

В результате, разная по силе и надежности защита внутренних стенок, стальных резервуаров от коррозии не только обеспечивает решение указанных задач, но и значительно упрощает технологию антикоррозионной

защиты и, следовательно, повышает ее высокие технико-экономические показатели.

Как уже указывалось, лишь полимерные лакокрасочные покрытия являются универсальным средством антикоррозионной защиты, пригодным для применения во всех зонах резервуара. Однако, везде ли нужно обеспечивать надежность защитных покрытий безотносительно от агрессивного воздействия среды? Безусловно, нет. Разные по интенсивности зоны разрушения резервуара (днища, крыши, нижние и верхние пояса,корпус) должны для одного и того же средства (защитные покрытия) иметь различную структуру (конструкцию).

Так, на днище резервуаров любой конструкции следует формировать наиболее стойкой и надежное во времени покрытие, что связано с особой ответственностью этой части резервуара в отношении его герметичности и способности предотвращать внезапную (аварийную) утечку хранимой в резервуаре нефти и нефтепродуктов.

С этой целью защитные покрытия наносятся только по предельно тщательно очищенной поверхности (дробепескоструйным методом). На днище обязательно наносятся лишь особо стойкие марки покрытий на основе эпоксидных, полиэфирных и полиуретановых смол. Число покрывных слоев - максимально возможное.

Для повышения надежности и долговечности защитного покрытия днища не лишним в ответственных случаях является нанесение метализационно-полимерных покрытий путем предварительного напыления на защищаемую поверхность тонкого слоя алюминия или цинка.

В крупногабаритных резервуарах, расположенных в сложных природно-климатических условиях (Крайний Север, Западная и Восточная Сибирь, Казахстан), на днище целесообразно формировать так называемое ламинатное (толстослойное) покрытие, армированное синтетическими тканями или стеклянным волокном. Особое внимание при этом необходимо уделить защите от коррозии уторного шва резервуара, соединяющего корпус с днищем.

Почти аналогичной защиты требует нижнее пояса резервуара на прогнозируемый уровень подтоварной воды, за исключением отсутствия необходимости наносить здесь толстослойные покрытия.

Далее следует, по значению и роли — необходимость надежной защиты кровли. Учитывая практическую невозможность в настоящее время обеспечить тщательную очистку ребристой поверхности крыши от продуктов коррозии и других загрязнений, лакокрасочные покрытия здесь целесообразно наносить по поверхности, обработанной высококачественными преобразователями ржавчины. В условиях средней агрессивности среды (отсутствие в парах сероводорода) здесь можно обойтись нанесением лишь одного высокостойкого преобразователя ржавчины на эпоксидной основе.

В случае высокой агрессивности среды надежную защиту от коррозии в сероводородсодержащих средах обеспечит в процессе строительно-монтажных работ технология, предусматривающая нанесение в станционарных условиях на сегменты крыши металлизационно-полимерного покрытия с последующей доизоляцией участков крыши в местах сварки, а также применение коррозионно-стойких мастик, наносимых в щели, расположенные в местах «прихвата» (сварки) листов крыши к ее конструктивным элементам. Кстати, сами элементы крыши тоже следует до монтажа защитить от коррозии металлизацией.

Корпус резервуара можно в одном случае оставить без покрытия, в другом - ограничиться нанесением высококачественного преобразователя ржавчины, в третьем - использовать одно металлизационное покрытие, перекрытое от действия среды лишь одним слоем полимерного материала.

Если требуется особая надежность защитной системы в нижней части резервуара, то нанесенное покрытие следует эффективно дополнить наложением электрохимической защиты (протекторной или катодной). Такая

комбинированная защита резко повысит долговечность самых защитных покрытий, если они начнут локально разрушаться.

Применение одной электрохимической защиты в резервуарах __с достаточно высоким уровнем подтоварной воды невыгодно по технико-экономическим соображениям из-за высокого расхода цветных металлов и накладываемого при ЭХЗ электрического тока.

Зона крыши и верхних поясов резервуаров может быть успешно защищена пленкообразующими ингибиторами и (или) летучими ингибиторами без необходимости применения здесь защитных лакокрасочных покрытий. Это позволяет существенно упростить технологический процесс противокоррозионной защиты, отказаться от применения дорогостоящих и трудоемких в строительстве подмостей и лесов, и ограничиться относительно просто выполняемыми работами в нижней части резервуара (днища, нижние пояса).

Таким образом, комплексная защита резервуаров предусматривает дифференцированный подход к формированию защитных покрытий внутри резервуаров в зонах различного агрессивного воздействия, а при необходимости усиления защитного действия одного средства - комбинировать его с другим (ЭХЗ). В случае потребности защиты от коррозии наиболее труднодоступной и сложной в технологическом отношении зоны крыши верхних поясов целесообразно применять отличную от общепринятых средств - ингибиторную защиту, которая может быть (в отдельных случаях) распространена и на всю внутреннюю поверхность резервуаров.

Комплексная защита — наиболее обоснованная в технико-экономическом отношении система противокоррозионной защиты стальных резервуаров различного технологического назначения и конструктивного решения. Если в будущем стальные заготовки резервуаров будут поступать с заводов металлоконструкций с металлизированной или загрунтованной поверхностью, это, при значительном упрощении технологии противокоррозионной защиты, в принципе не изменяет необходимости применения в резервуарах комплексной (или комбинированной) защиты от коррозии.

Вопрос. 5.7. Защита от коррозии резервуаров на нефтепромыслах республики Башкортостан [2]

С проблемой коррозионного разрушения стальных резервуаров нефтяники Башкирии столкнулись в пятидесятых годах на Ишимбайских месторождениях при добыче угленосной нефти, содержащей сероводород. Проблема углублялась вводом в эксплуатацию новых месторождений, содержащих сероводород, и вступлением в позднюю стадию разработки старых. Появление сероводорода в добываемой продукции Туймазинского, Арланского, Шкаповского и других месторождений Башкирии связано с заражением пластов сульфатвосстанавливающими бактериями, которые в

процессе жизнедеятельности выделяют сероводород и сами участвуют в процессе коррозии, ускоряя его.

Коррозионное разрушение резервуаров и отсутствие эффективной защиты привело к технологически необоснованному росту их количества, т.к. срок между капитальным ремонтом резервуаров без защиты составлял 2-5 лет. Это потребовало строительства резервных емкостей с тем, чтобы успевать капитально ремонтировать вышедшие из строя резервуары и иметь резерв на случай аварийного выхода. Таким образом, количество их в АНК «Башнефть» было доведено до 420 шт., что на 25-30% больше, чем требуется по технологии и технологическим нормам.

Положение с резервуарным парком осложнилось еще и тем, что в период 1985-1993 гг. на нефтепромыслы Башкирии в массовом количестве поступали резервуары, предназначенные для эксплуатации в холодных районах Западной и Восточной Сибири. Они были изготовлены из хладостойкой стали 092ГС. Эта сталь характеризуется повышенной хрупкостью, потерей под влиянием сероводорода и пониженной по сравнению со Ст-3 коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

В настоящее время парк резервуаров, выполненных из стали 09Г2С, составляет около 25%. С появлением возможности выбора, с 1993 года в АНК «Башнефть» приобретаются резервуары, изготовленные только из Ст-3. Это позволит несколько увеличить межремонтный срок их службы, избежать внезапного разрушения в нижних поясах и зоне сварных стыков. Но данное мероприятие не решает проблемы эксплуатационной надежности, т.к. средняя скорость коррозии СТ-3, в сложившихся условиях составляет, 1,0-2,5 мм/год.

Характерным для резервуаров парка АНК «Башнефть» является анализ, проведенный в период с 1986 по 1992 год по пятидесяти резервуарам различного назначения (табл.36).Таблица 36

Средний межремонтный период РВС
по НГДУ «Южарланнефть»

Месторасположение РВС, технологическое назначение	Количество РВС, шт.	Средний межремонтный период, г.
1. НСП «Кереметово»	31	-
1.1.РВС сброса попутной воды	8	2,0
1.2.РВС товарной нефти	11	4,1
1.3.РВС подготовки сточной воды	12	3,2
	13	-
2. НПС «Русский Ангасяк»	3	3,2
2.1.РВС сброса попутной воды	4	2,0
2.2.РВС товарной нефти	6	2,6
2.3.РВС подготовки сточной		

воды	4	2,3
3. СУН «Юсупово»	2	2,5
4. СУН «Шарипово»		

Следует отметить, что часть из указанных резервуаров имела ту или иную противокороззионную защиту. Но несмотря на это их межремонтный период не увеличился и составил всего от 2-х до 4-х лет.

По группе резервуаров этого НГДУ был сделан анализ остановки по причине потери герметичности в той или иной части (табл. 37)

Таблица 37Потеря герметичности различных частей РВС в НГДУ «Южарланнефть»

Место коррозионного повреждения	Потери герметичности РВС	
	Количество случаев	Проценты
Кровля	10	8,4
3-4 пояс РВС	5	4,2
Нижний пояс и днище РВС	104	87,4
в т.ч.		
Уторная часть РВС	84	70,6

Из этих данных видно, что наиболее уязвимое место в резервуарах-уторная часть, где днище сваривается с цилиндрической частью (70,6%). Нижний пояс и днище выходит из строя в 16,8% случаев. Выход из строя кровли резервуара в 8,4% случаев, на наш взгляд, занижен, т.к. частичная потеря герметичности резервуара из-за коррозии металла крыши происходит раньше и не ведет к его остановке.

Таким образом, статистические данные показывают, что эксплуатация резервуаров без противокоррозионной защиты не представляется возможной.

В АНК «Башнефть» в последние годы, наряду с традиционной изоляцией внутренних стенок лакокрасочными покрытиями холодной сушки, велись испытания и работы по защите резервуаров от коррозии следующими методами:

__ предотвращение или замедление коррозии кровли и верхних поясов резервуаров с помощью нефтяных растворов ингибиторов коррозии методом периодического разбрызгивания нефти через стационарные системы ее распыления внутри резервуара;

__ с помощью применения летучих ингибиторов коррозии;

__ электрохимической (протекторной) защитной днища и нижних поясов в водной среде установкой протекторов из цветных металлов, которые выступают в качестве жертвенных (растворяющихся) анодов и тем самым

защищают от коррозии стенки резервуара, а также наложением внешнего электрического тока (катодная поляризация) на систему днище-стенка резервуара (катод) и специального нерастворяющего анода.

В конце 70-х годов в НГДУ «Южарланнефть» и НГДУ «Арланнефть» испытывались коррозии для защиты кровли и верхних поясов типа Д-1 и Д-2, разработанные институтом ЮжНИИгипрогаз. Ингибиторы в контейнерах помещались внутри резервуара в газовой фазе. За счет летучести ингибитор адсорбировался на кровле резервуара и тем самым создавал защитную пленку. Контроль за эффективностью ингибитора велся по образцам-свидетелям, установленным в специальной плате, которая крепилась в смотровом люке резервуара. Образцы полностью имитировали условия работы металла кровли резервуара. При заливке «свежей» порции ингибитора степень защиты составляла более 80%, однако со временем показатель эффективности уменьшался. При обследовании выяснилось, что ингибитор в контейнере разбавлялся за счет конденсации паров воды и углеводородов и тем самым его эффективность резко падала. Из-за невозможности устранения этого явления работы по защите кровли резервуара летучими ингибиторами были прекращены.

Согласно рекомендациям институтов ВНИИСПТнефть и ТатНИПИнефть в НГДУ «Южарланнефть», НГДУ «Аксаковнефть» проводились испытания технологии нанесения распылением на металл крыши резервуара ингибированной нефти. Эта технология оказалась недостаточно эффективной по следующим причинам: непродолжительный (около 1 месяца) срок действия ингибитора; относительно большой расход ингибитора (более 1 тонны на одну обработку); несовершенство системы распыления ингибированной нефти-громоздкость конструкции и отсутствие контроля за сплошностью нанесенного слоя.

В настоящее время в НГДУ «Аксаковнефть» ведутся испытания новой ингибирующей композиции с более длительным сроком последствия и требующей поэтому более редких обработок.

Очевидно, ингибирующие композиции для защиты крыш и верхних поясов резервуаров следует рассматривать как временную защиту, когда более эффективные методы невозможно применить по тем или иным причинам.

В разные годы в объединении «Башнефть» проводились работы по восстановлению герметичности крыш резервуаров за счет формирования на прокорродировавшем металле стеклопластиковых оболочек. Стеклопластиковые покрытия состояло из нескольких слоев стеклоткани и связующей композиции на основе эпоксидных и полиэфирных смол. Сцепление стеклопластика с металлом крыши обеспечивалось за счет адгезии смолы и механического крепления скобами. Результаты были положительными и поставленная задача герметизации резервуара решалась, но металл крыши и фермы резервуара продолжал корродировать. Это приводило к провалу всей конструкции крыши во внутрь резервуара. Эта

технология может быть применена для отдельных участков крыши резервуара в качестве временных мероприятий для герметизации резервуара.

Интерес представляют работы, проведенные в НГДУ «Арланнефть» по монтажу крыши из алюминиевого сплава АМГ-3, который был прдварительно испытан и показал хорошие результаты в сероводородсодержащих средах. Сплав и конструкция крыши были разработаны сотрудниками ВНИИТнефть под руководством доктора технических наук Кагана Л. С. Сам резервуар (объемом 5 тыс. м3) изготовлен из Ст-3 по рулонной технологии. После монтажа днища и корпуса была проведена сборка конструкции крыши, изготовленной в заводских условиях. Настил крыши был осуществлен на месте с помощью сварки. Соединение крыши с опорным кольцом проведено с помощью кадмированных болтов. Во избежании образования электрохимической пары сталь-алюминий, на место соединения крыши с опорным кольцом нанесен кремнеорганический изоляционный слой. Алюминиевая крыша снимает проблемы, связанные с отложением пирофорных соединений, снижает общую коррозию днища резервуара, которая из-за сульфидных осадков, падающих с крыш стальных резервуаров. Удорожание резервуара с крышей из алюминиевого сплава составило около 40%. Эксплуатация данного резервуара покажет целесообразность применения сплава алюминия для крыш по сравнению с существующими методами защиты.

Широкое применение на нефтепромыслах Башкирии нашла электрохимическая защита (ЭХЗ) внутренней поверхности резервуаров с использованием внешнего электрического тока (катодная) или тока, возникающего при взаимодействии защищаемой поверхности металла с цветным-анодом (протекторная защита).

У этого способа защиты есть свои преимущества и недостатки. Во-первых, необходимо чтобы ЭХЗ обеспечивала непрерывно защитным током и потенциалом поверхность металла, подвергаемую коррозией. При отсутствии или перерывах в подаче тока катодная защита не только не действует, но усиливает разрушение.

Во-вторых, необходимо, чтобы на поверхности металла потенциал поддерживался не ниже защитного.

Далее, нужно чтобы анодные устройства эксплуатировались без осадкообразования, поскольку существующие аноды быстро зарастают осадками, препятствующими их работе, а система защиты становится неэффективной.

Наконец, катодная и протекторная защита эффективны лишь при наличии на корродируемой поверхности металла изоляционных лакокрасочных

покрытий. В их отсутствии ЭХЗ становится очень дорогой и неэкономичной, а выделяющийся при этом кислород, водород и, возможно, хлор могут сильно повысить коррозионную агрессивность хранимой в резервуарах пластовой (сточной) воды.

Из действующих на сегодня 41 РВС в НГДУ «Краснохолмскнефть» оборудовано катодной и протекторной защитой 30 РВС (73%), в том числе протекторной-9, катодной-21.

В монтажных работах инструктивную помощь оказали представители ТатНИПИнефть.

За прошедшие 5 лет аварийных утечек в резервуарах из-за коррозии не было.

Осмотр системы ЭХЗ через 3 года показал наличие хорошей защиты стенок РВС от коррозии. Расход анодов из цветных сплавов составил около 60% от первоначального веса. Так как саморастворение алюминий-цинк-магниевых сплавов составляет значительную величину в минерализованных водных средах промыслов, то количество протекторного сплава, затраченного на собственно ЭХЗ еще не определено и требует оценки, чтобы рассчитать, насколько эта система защиты от коррозии эффективна. При осмотре РВС №3 УПС-34 через 2,5 года после ввода в действие катодной защиты коррозии не обнаружено. Для сравнения, в РВС №1 и №2, работавших без катодной защиты, через 2 года произошли аварийные утечки, а днище и нижние пояса имели многочисленные язвы.

Первые РВС с протекторной защитой в НГДУ «Краснохолмскнефть» пущены в эксплуатацию в январе 1993 года. В августе 1995 года осмотрели один из резервуаров. Признаков коррозии не обнаружено, но протекторы полностью растворились. Они были изготовлены из очень активного сплава АЦБ-МГ5.

Опыт эксплуатации катодной защиты в НГДУ «Краснохолмскнефть» при положительных результатах выявил следующие недостатки:

__ расположение анодов в полиэтиленовых трубах приводит к быстрому забиванию их грязью и выходу из строя системы защиты. Наряду с этим происходит неравномерный расход анода (против отверстий в трубе);

__ расположение анодов в одну линию по диаметру днища вызывает появление трещин в графитовых анодах и отказ системы ЭХЗ. По этой причине было 15 отказов.

В НГДУ применялись различные схемы расположения графитовых анодов: лучевое, по диаметру РВС. Но наиболее удачной оказалась система монтажа анодов по методу АНК «Башнефть», где расположение анодов

применялось открытое, по периметру днища, с отдельным соединением каждого анода. Это резко повышает надежность работы системы ЭХЗ.

В целом работники НГДУ «Краснохолмскнефть» считают ЭХЗ достаточно эффективной при условии обязательного нанесения защитных покрытий.

При обнаружении падения защитного потенциала необходимо немедленно вскрыть резервуар для выявления и устранения причин, чтобы предотвратить последующее коррозионное разрушение резервуара. Поэтому эксплуатация катодной ЭХЗ требует к себе большого внимания, поскольку ее устройство еще очень сложное и не всегда гарантирована эффективная защита от коррозии.

В 1989 году работниками «Южарланнефть» был предложен и внедрен способ защиты днищ резервуаров путем заливки композиций, приготовленных из бентонитовой глины с добавками. В результате между водной агрессивной подтоварной водой и металлической поверхностью днища формируется разделительный барьер. Этот тип защиты позволил увеличить средний межремонтный период РВС в 2-2,5 раза.

Перед применением противокоррозионной защиты этого вида в резервуаре проводится большой объем ремонтных работ: замена больших участков днищ, корпуса и кровли, коррозионный износ которых достиг установленных пределов.

Для защиты днища туда заливается глинистая композиция (таб.37), содержащая барит, который в нижнем слое глины. Кроме того, глинистый слой затем покрывается порошком полиакриламида (ПАА), который в виде студенистой массы предотвращает размыв глинистого слоя.

В мае 1989 года в РВС-5000 №6 НСП «Кереметово» было залито 100 м глинистой композиции толщиной не менее 5 см. Через два года резервуар осмотрели. Коррозии металла под глиной не обнаружено. Однако, глинистый слой в местах поступления в резервуаре нефти и работы пробоотборников разрушился, что вызвало локальную коррозию в месте отсутствия защиты. Для устранения выявившихся недостатков были внедрены мероприятия с установлением защитных металлических колец. В РВС-5000 №9 также получены неплохие результаты по защите от коррозии. Предложенный способ защиты нашел в НГДУ «Южарланнефть» широкое распространение, что видно в нижеследующей таблице.

В результате освоения этого вида защиты число ремонтов РВС сократилось в 2-2,5 раза.

Вместе с тем следует указать, что испытания показали ряд недостатков:

композиция находится в жидком состоянии: трудно обеспечить с ее помощью надежную защиту днища.

Таблица 37

Применение для защиты РВС глинистой композиции

№ РВС	Место нахождения	Дата заливки	Объем глинистой композиции, $м^3$
6	НПС «Кереметово»	06.89	100
2	СУН «Шарипово»	09.90	60
1	НСП «Кереметово»	01.91	60
4	Очистные сооружения НСП «Кереметово»	05.91	100
9	НСП «Кереметово»	11.91	100
3	НСП «Кереметово»	05.92	100
8	НСП «Кереметово»	08.92	100
2	НСП «Кереметово»	11.92	20

Кроме того, металл днища под глинистой композицией не приведен в предварительно защищенное состояние, что делает его чувствительным к проникновению к нему даже следов коррозионной среды и, возможно, сульфатвосстанавли-вающих бактерий. И, наконец, в составе глинистой композиции отсутствует бактерицид. Поэтому подобная защита требует дальнейшего совершенствования.

Эти вопросы были учтены при разработке метода применения глинистых покрытий для днища резервуаров. В НГДУ «Аксаков-нефть» защищен этим способом РВС № 1 в НСП «Раевка» в 1994 году.

Перечисленные выше защитные мероприятия не требуют больших капитальных вложений и могут быть рекомендованы в качестве временных, недолгосрочных методов защиты резервуаров от коррозии. Они позволяют продлить межремонтный период РВС в 2—2,5 раза, но не позволяют вывести срок службы резервуаров на нормативный (15—20 лет).

Стало очевидным, что решающим фактором и действенным мероприятием по защите внутренних стенок стальных резервуаров от коррозии является качественное нанесение защитных покрытий на их внутреннюю поверхность, учитывающее зональный характер их коррозии. И одновременно, повышение эффективности (т. е. подстраховка)

нанесенных покрытий электрохимической (проектной или катодной) защитой, т. к. любое покрытие через некоторое время становится пористым и проницаемым для коррозионной среды.

Защитные покрытия на полимерной основе для предотвращения коррозии внутренней поверхности резервуаров сейчас применяют все НГДУ АНК «Башнефть». Эти работы выполнялись собственными силами и с привлечением сторонних организаций. Суть технологии сводится к механической (абразивной) или химической обработке металлической поверхности, обезжириванию тех или иных лакокрасочных материалов, устойчивых к агрессивным средам, хранящимся в резервуарах. В технологическом процессе окраски важнейшей и решающей операцией является очистка поверхности металла. Эта операция в общем объеме затрат составляет около 70% и от качества очистки зависит срок службы покрытия в целом, при условии правильного подбора системы покрытия.

В нефтяной компании в разные годы были испытаны и применялись различные способы подготовки и очистки поверхности металла под окраску (механическими скребками и щетками). Далее, испробовали очистку поверхности от ржавчины травлением кислотами (ортофосфорной), применялись химические преобразователи ржавчины типа ПРЛ на лигниновой основе и песко-дробеструйную очистку. Практика показала, что только абразивная дробью или песком дает необходимую степень очистки поверхности металла. Например, подготовка под кремнийорганическую эмаль марки КО-2 ортофосфорной кислотой привела к тому, что эта краска вся кусками отошла от поверхности металла стенки резервуара.

В настоящее время все НГДУ обеспечены высокопроизводительными дробеструйными установками отечественного производства, закуплены для испытаний дробеструйные беспылевые установки фирмы «Гидрофлекс» (Голландия). В дальнейшем в АНК «Башнефть» будет применяться только абразивная очистка поверхности резервуаров под покрытие.

Следующим важным этапом обеспечения качественной защиты резервуаров от коррозии является правильный подбор лакокрасочных материалов. На предприятиях нефтяной компании были испытаны и применены десятки марок отечественных и зарубежных материалов. Из отечественных наиболее эффективными являются ЭП-00-10, ХС-5132, ЭП-5116, ФЛ-62. Из импортных систем покрытий наиболее стойкой оказались праймер-Инерта-3НВ, эмали Инерта-150 и Инерта-160 производства фирмы «Текнос-Винтер» (Финляндия). Срок службы этих покрытий не менее 10 лет.

Учитывая необходимость качественного нанесения защитных покрытий, следует обучить персонал, выполняющий эти работы, тщательному соблюдению технологии работы на всех без исключения стадиях нанесения изоляции: подготовительных работах, предварительной подготовке поверхности металла перед очисткой, самого процесса очистки металла от загрязнений, обезжирования и обеспыливания очищеннойповерхности

металла, контроль за степенью чистоты поверхности металла, нанесении и осушке последовательных слоев покрытия, тщательный контроль за качеством защитных покрытий, немедленное исправление некачественных мест в покрытии, противокоррозионная защита и заделка сварных швов и поверхности металла в монтажных проемах или технологических отверстиях. Следует обратить особое внимание на подбор защитных материалов, соответствующих климатическим условиям Башкирии, шире использовать современные материалы холодной сушки, нечувствительные к влажности окружающего воздуха. Надежная защита резервуаров от коррозии позволит продлить срок их службы до нормативной, избежать неоправданных затрат на капитальный ремонт и оптимизировать количество резервуаров, предназначенных для технологических целей.

Вопрос 5.7.1. Алюминиевая крыша для резервуаров

Проблема защиты от коррозии крыш стальных вертикальных резервуаров (РВС), используемых для хранения сероводородсодержащих нефтей, остается актуальной из-за их органического (не более 2-х лет) срока службы [1,2].

Сложность конструкции крыши, имеющий большое количество опорных элементов и зазоров, и негативное влияние атомарного водорода не позволяют эффективно использовать такие средства борьбы с коррозией, как защитные лакокрасочные покрытия и пленкообразующие ингибиторы в сочетании с летучими ингибиторами. При таких видах защиты не удается достигнуть нормативного (15…20 лет) срока службы крыши [1].

Учитывая вышеизложенное, в 1994 г. институтом ОАО «ВНИИТнефть» совместно с АНК «Башнефть» был выбран принципиально новый подход к решению этой проблемы путем изготовления крыши из материала, обеспечивающего значительное повышение коррозионной стойкости крыши.

Общепризнанна для такой среды перспективность алюминиевых сплавов, которые не подвержены коррозии под воздействием углекислого газа, а кислород и сероводород для них являются ингибиторами [2,3,4]. К преимуществам алюминиевых сплавов, по сравнению со сталью, относятся также малый вес, хладостойкость, отсутствие склонности к парафиноотложению и искрообразованию. Алюминиевые сплавы более 50 лет успешно применяются в резервуаростроении за рубежом. Срок службы алюминиевых крыш превышает 20 лет [4]. Задержка внедрения алюминиевых крыш в бывшем СССР была обусловлена дефицитом и фондовым распределением алюминиевых сплавов. После отмены фондового распределения алюминия появилась возможность его использования в резервуаростроении.

Комплексные исследования, выполненные ОАО «ВНИИТнефть» на собственной базе, а также с привлечением специализированных лабораторий ВИЛС и ГАНГ им. Губкина, позволили выбрать отечественные марки алюминиевых сплавов наиболее стойкие к средам сероводородсодержащих

нефтяных месторождений [3,5,6].

В ноябре 1995 г. резервуар с алюминиевой крышей был смонтирован в НГДУ «Арланнефть» в НСП «Ашит». Решение разработанного институтом ОАО «ВНИИТнефть» технического проекта РВС-5000 м3 диаметром 22,8м, высотой 12м с избыточным давлением 200мм. вод. ст. аналогично типовым проектам стальных резервуаров. При проектировании, изготовлении и монтаже резервуара с алюминиевой крышей были учтены основные положения американского стандарта APJ-650, приложения G и отечественный опыт изготовления и сварки алюминиевых конструкций. Масса алюминиевой крыши 9 т. Толщина листов кровли –4 мм. Несущие конструкции крыши (каркас) выполнены из сплава АМг6, а кровля из плакированного сплава АМгЗАМ.

После выполнения в июне 1996 г. работ по антикоррозионной защите внутренней поверхности РВС лакокрасочными материалами на полиуретановой основе (Steelpaint-PU-Zipk-2 слоя на 8 поясов и днище и Steelpaint-PU-Tar в 2 слоя на 1,2-й пояса и днище) с целью увеличения срока их службы, резервуар с алюминиевой крышей был сдан в эксплуатацию. Резервуар с момента его пуска 27.07.96 г. в эксплуатацию используется как товарно-буферный для обезвоженной и обессоленной на установках ППН нефти. Температура нефти при заполнении резервуара 30…350С, уровень нефти 8…10м. Режим работы резервуара-проточный. За ним осуществляется повседневный контроль. Оценка коррозионной стойкости наружной поверзности кровли производится визуально, а внутренней - по образцам-свидетелям. Разработанный способ испытания образцов-свидетелей позволяет наиболее приблизить условия их испытания к фактическим условиям контакта кровли крыши с наружной атмосферой и газовоздушной средой, реально существующей внутри резервуара.

Через 20 месяцев эксплуатации была проведена плановая остановка резервуара для контроля состояния наружной и внутренней поверхности кровли, элементов каркаса крыши, узлов крепления, а также состояния лакокрасочного покрытия. Оценка производилась экспертной комиссией АНК «Башнефть» с участием специалистов ИПТЭР и ОАО «ВНИИТнефть».

В процессе обследования покрытия были замерены параметры: толщины - прибором константа-К5, пористости - прибором ЛКД –3м, адгезии - по ГОСТ 15140-82 методом решетчатых надрезов. Качество покрытия удовлетворяет требованиям, предъявляемым к защитным покрытиям.

Блестящая наружная поверхность всей кровли и образцов-свидетелей подтвердили высокую коррозионную стойкость сплава АМгЗАМ к воздействию влаги и характерных для наружных атмосферных условий нефтепромыслов таких газов, как сероводород и углекислый газ. На всех внутренних элементах крыши наблюдалось очаговое изменение цвета поверхности - потускнение. Кроме того, на нижней поверхности несущих радиальных балок двутаврового сечения из сплава Амг6 на длине, равной около 4 м и расположенного ближе к поверхности нефти, обнаружили пятна

белого, серого и темно-серого налета, идентичные пятнам на поверхности образцов-свидетелей. После удаления темно-серого налета с поверхности образцов-свидетелей обнаружены единичные очаги поверхностной коррозии глубиной 10...50 мкм (0,01...0,05мм).

Для сравнения следует отметить, что на стальных, неокрашенных лакокрасочными материалами крышах в аналогичных условиях эксплуатации имеются сквозные коррозионные поражения, ускорению появления которых способствует наличие легко отслаиваю- щихся скоплений (в виде осадка) сернистого железа.

На плоских стальных образцах образовался толстый слой (до *2,5* мм) продуктов коррозии буро-черного цвета. После удаления продуктов коррозии обнаружена сильно прокорродированная поверхность, образцы к дальнейшему использованию непригодны. На таких же алюминиевых образцах продукты коррозии практически отсутствовали. Результаты определения скоростей коррозии плоских образцов-свидетелей, определенных гравиметрическим методом, приведены в таблице.

.№ образца, материал	Дата установки, снятия образца	Скорость коррозии, г/м^2*час
1.2 алюминий	20.12.96-06.12.99	0,00014
1.3 алюминии	20.12.96-06.12.99	0,00031
5.1 алюминий	20.12.96-06.12.99	0,00062
3.1 алюминий	30.11.98-30.08.99	0,00015
103 сталь	20.12.98-06.12.99	0,9132
34 сталь	20.12.98-06.12.99	1,1097
1 9 сталь	20.12.98-06.12.99	1,1961
32 сталь	30.11.98-30.08.99	0,9534

Таким образом, в результате исследований установлена высокая коррозионная стойкость алюминиевой крыши к воздействию атмосферных условий и находящейся внутри резервуара газопаровой фазы, содержащей пары углеводородов и воды, а также кислород, сероводород и углекислый газ.

ВЫВОДЫ

1. Промышленное испытание экспериментального товарно-буферного резервуара РВС-5000м^3, находящегося на территории НСП Ашит КГДУ «Арланнефть» в АНК «Башнефть» показало, что разработанная алюминиевая крыша удовлетворяет предъявляемым к ней требованиям по коррозионной стойкости. После 20 месяцев эксплуатации в агрессивной сероводородсодержащей среде на наружной и внутренней поверхности настила крыши, изготовленного из сплава АМгЗАМ, очаги коррозии отсутствуют. В аналогичных условиях эксплуатации на стальных крышах

появляются сквозные коррозионные поражения, что приводит к значительным экономическим потерям и усилению экологической напряженности.

2. Впервые в мировой практике для настила крыши использован лист из плакированного в процессе горячей прокатки сплава АМг3-Ацпл. (АМг3АМ). Наличие плакирующего слоя позволяет обеспечить эффективную защиту не только основного металла (АМг3), но и сварного шва и около шовной зоны.

3. Алюминиевая крыша снимает проблемы, связанные с отложением пирофорных соединений и снижает общую коррозию днища резервуара, которая протекает из-за сульфидных осадков, падающих со стальных крыш.

4. Прогнозируемый срок службы алюминиевой крыши достигает 20 лет и удовлетворяет нормативным требованиям. Это позволяет исключить затраты на ремонт стальных крыш и ежегодно экономить не менее 150 тыс.руб. Срок окупаемости дополнительных капитальных затрат на сооружение алюминиевой крыши составляет около 3,5 лет.

Вопрос. 5.8. Ущерб от коррозии и экономические оценки эффективности противокоррозионной защиты стальных резервуаров РВС [2]

Несмотря на большой опыт эксплуатации в нефтяной промышленности стальных резервуаров типа РВС, в настоящее время отсутствуют исчерпывающие данные, которые бы могли всесторонне охарактеризовать ущерб, который наносится производству из-за коррозионного разрушения внутренней поверхности резервуаров. Этот ущерб различается от одного резервуара к другому, зависит от нефтяного месторождения, свойств добываемой нефти, состава коррозионно-агрессивной среды, технологического назначения резервуара, а также природно-климатических условий эксплуатации резервуарных парков. Большое влияние на межремонтный период эксплуатации резервуаров оказывает стадия разработки нефтяных месторождений. Так, на большинстве месторождений Урала и Поволжья межремонтный период резервуаров заметно снижен по сравнению с безаварийным периодом эксплуатации резервуаров в Западной Сибири или недавно эксплуатирующихся нефтяных месторождений.

Ущерб, причиняемый внутренней коррозией резервуаров складывается из многих факторов, среди которых важнейшую роль играют назначение конкретных резервуаров в системе нефтедобычи и магистрального транспорта нефти; стоимость текущих и капитальных ремонтов резервуара в данном нефтедобывающем районе; стоимость строительства резервных и дополнительных емкостей, необходимых для нормального функционирования системы нефтедобычи и магистрального транспорта нефти; стоимость ущерба природе от экологического загрязнения окружающей среды при негерметичности кровли резервуаров и потерях легких фракций нефти, при аварийном изливе нефти и сточных вод, а также затрат, необходимых на создание надежной системы противокоррозионной

защиты резервуаров с целью поддержания их длительной работоспособности в течение амортизационного срока.

По имеющимся данным, средний межремонтный период эксплуатации резервуаров колеблется для разных нефтедобывающих районов в значительных пределах. Так, при сборе и хранении высокоагессивных нефтей месторождений Урала и Поволжья первые отказы из-за коррозии начинаются через 3-5 лет эксплуатации. Менее агрессивные нефти, не содержащие сероводород вызывают коррозию днищ и корпуса резервуара через 5-8 лет, хотя кровля выходит из строя даже раньше. На месторождениях Западной Сибири межремонтный период еще достаточно высокий, но уже имеются данные о сокращении срока безаварийной службы резервуаров из-за роста обводненности нефти и повышения содержания в ней сероводорода.

Наибольший срок службы имеют резервуары и резервуарные парки системы магистрального транспорта подготовленной нефти, порядка 15-20 лет. Однако, в последнее время в связи с сокращением объема перекачки нефти, повышением времени нахождения нефти в резервуарах в них начали выходить из стоя днища, кровля и даже понтоны и плавающие крыши.

Колебания данных по межремонтному периоду объясняются еще и зональным характером распределения коррозионного разрушения днища, стенок и кровли от воздействия различных по агрессивности сред (нефти, подтоварной воды, газовоздушной фазы). Из-за этого различные конструктивные элементы резервуара (днища, нижние, средние и верхние пояса, кровля) не являются равноустойчивыми к коррозионному воздействию нефтепромысловых сред, поскольку их коррозионная активность изменяется от одной нефти к другой, то состава отдельных компонентов среды, температуры напраляемой в резервуар добываемой и подготовленной нефти, состава сточных вод, режима эксплуатации резервуаров и, наконец, от технологического назначения резервуара (для предварительного отстоя, нефтяной товарный или водяной).

Продление периода нормальной (безаварийной) эксплуатации резервуаров ведется на нефтепромысловых двумя неравноценными путями: учащением по сравнению с нормами текущих и капитальных ремонтов в период амортизационного срока, что часто экономически неэффективно, а также созданием на внутренних стенках резервуаров системы противокоррозионной защиты, что экономически более оправдано.

Практика свидетельствует, что осредненная стоимость ремонта резервуара в расчете на 100м3 емкости равна, стоимости 4,7-5,0 т металла или 30-40% от суммарной стоимости расхода металла на тот же показатель нового резервуара РВС-5000. Иными словами, каждые 15-20 лет на промыслах расходуется столько металла и строительно-монтажных работ, сколько их требуется для сооружения новых резервуаров. По данным эксплуатации резервуаров различной вместимости на нефтепромыслах Западной Сибири стоимость текущего или капитального ремонта составляет в среднем 30-40% от первоначальной стоимости нового резервуара.

Очевидно, продление безаварийной эксплуатации резервуаров путем создания в них надежной противокоррозионной защиты требует немалых единовременных затрат, причем на практике установлено, что стоимость качественно выполненной защиты от коррозии одного резервуара не выше средней стоимости одного его ремонта, и для резервуара РВС-5000 окупается за несколько лет при условии, что противокоррозионная защита отвечает своему назначению, т.е. она стойка в резервуаре не менее 5 лет.

При наличии эффективно функционирующей системы противокоррозионной защиты резко уменьшаются эксплуатационные затраты в резервуарах, которые включают в себя следующие дорогостоящие операции в ходе текущих и капитальных ремонтов: пропарка и дегазация их внутренней полости; удаление с внутренней поверхности резервуаров продуктов коррозии, которые при хранении сероводородсодержащей нефти являются пирофорными, т.е. при контакте с кислородом воздуха самовоспламеняются и при горении выделяют едкий и токсичный для людей дым-двуокись серы; удаление и очистка днища от шлама, нефтяных остатков и тех же пирофорных отложений.

На производство этих, в сущности, подготовительных перед ремонтом операций уходит много времени, труда и средств. Следует иметь в виду, что для проведения огневых работ в этом резервуаре необходимо остановить и опорожнить от нефти соседние резервуары, которые вынуждены простаивать во время ремонтных работ. Если принимается решение о производстве противокоррозионной защиты (а это сейчас введено в законодательном порядке), то нужно провести большой объем вспомогательных работ: установить стоечные леса или подъемники, вентиляцию, освещение и т.д. И на эти работы затрачивается не менее 15-20 дней.

Таким образом, в течении этого времени плюс время, которое затрачивается на сам ремонт, резервуар 1-2 месяца не эксплуатируется. С другой стороны, согласно действующим нормам, которые, как правило, не соблюдается, каждый резервуар без изоляционных покрытий должен очищаться от продуктов коррозии, нефтяных отложений раз в два года. Но зачистка, особенно при наличии пирофорных отложений, процесс небезопасный, очень трудоемкий и вредный для здоровья работников промыслов.

В то же время наличие на днище, стенках и кровле резервуара защитных покрытий, стойких в течение нормативного времени эксплуатации (5-10 лет), позволяет предотвратить образование продуктов коррозии, сократить и упростить очистку резервуара от нефтяных отложений и увеличить нормативный период его очистки. Защита от коррозии днища, нижних поясов и кровли резервуара, при условии качественного нанесения защитных покрытий на металл и периодического их обновления, дают огромный технико- экономический эффект.