

ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ ДНИЩ РЕЗЕРВУАРІВ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ

¹О.С. Калахан, ²М.М. Студент

¹Львівський національний аграрний університет, 80381, м. Львів - Дубляни, вул. В. Великого 1, тел. (032)2242951, e-mail: oleg_kalahan@mail.ru

²Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 79601, м. Львів, вул. Наукова, 5, e-mail: student@ipm.lviv.ua

Розроблено комбіноване покриття, що складається з алюмінієвого та поверхневого епоксидного струмопровідного шарів з метою підвищення довговічності резервуарів для зберігання нафти. Комбіноване покриття товщиною 150...160 мкм забезпечує надійний захист від корозії металевих зразків з часом, не змінює свого зовнішнього вигляду, його адгезія до поверхні залишається без змін (згідно з ДСТУ 4219-2003).

Ключові слова: комбіноване покриття, електродугова металізація, алюмінієве покриття, пенетраційні композиції, корозія, густина струму корозії, потенціал корозії, питомий опір.

Разработано комбинированное покрытие, состоящее из алюминиевого и поверхностного эпоксидного токопроводящего слоев с целью повышения долговечности резервуаров для хранения нефти. Комбинированное покрытие толщиной 150...160 мкм обеспечивает надежную защиту от коррозии металлических образцов, не изменяет со временем внешнего вида, его адгезия к поверхности остается без изменений (согласно ДСТУ 4219-2003).

Ключевые слова: комбинированное покрытие, электродуговая металлизация, алюминиевое покрытие, пенетрационные композиции, коррозия, плотность тока коррозии, потенциал коррозии, удельное сопротивление.

A combined coating consisting of an aluminum primer layer and a top epoxy conductive layer was developed for an increase of service life of oil storage tanks. The combined coating of 150...160 μm thickness provides reliable protection of metal samples from corrosion, its adhesion remains unchanged (accordingly to DSTU 4219-2003).

Keywords: combined coating, electric arc metallization, aluminum coatings, impregnation compositions, corrosion, corrosion current density, corrosion potential, specific resistance.

Більшість резервуарів для зберігання нафти та нафтопродуктів виготовлено з конструкційних вуглецевих сталей звичайної якості. На внутрішні поверхні днища і нижнього поясу (1,0...1,5 м) резервуарів діє корозивно-активна підтоварна вода з розчиненими в ній солями, сірководнем, вуглекислим газом тощо [1]. Найнебезпечнішими на днищах резервуарів є застійні зони. Для протикорозійного захисту днищ великогабаритних резервуарів для нафти та нафтопродуктів окрім захисного покриття застосовують магнієво-алюмінієві протектори [2]. Однак у такий спосіб захищені днища резервуарів за умови змінного складу середовища „нафта – вода” часто в окремих місцях корозійно руйнуються, тоді як стан протекторів залишається без змін.

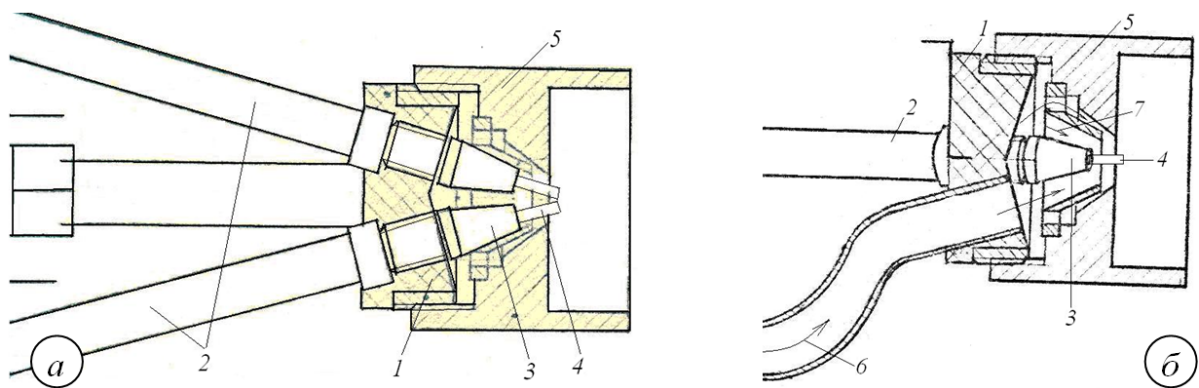
Мета роботи – розробка комбінованого захисного покриття з протекторного електрометалізаційного шару на основі алюмінієвого сплаву та завершального пенетраційного струмопровідного шару для підвищення довговічності резервуарів для зберігання нафти.

Методи досліджень. Комбіноване покриття наносили на зразки зі сталі Ст3, яка використовується для будівництва резервуарів. Алюмінієве покриття наносили методом електродугової металізації [3]. На основі результатів попереднього апробування трьох алюмінієвих спла-

вів (А-99, АД-0 та АМг6) [4] для створення комбінованого покриття обрано сплав марки АМг6 системи Al-Mg (5% Mg, 0,8% Mn). Для якісного нанесення електрометалізаційного шару з алюмінієвого сплаву поверхню металу (підкладка) попередньо активували, очищаючи її піскоструминно [5]. Для одержання дрібнодисперсного електрометалізаційного шару з алюмінієвого сплаву розроблено спеціальні розпилювальні головки електродугового металізатора (рис. 1).

Конструктивно розпилювальна головка виконана так (рис. 1а). У корпус головки 1, який виготовлено з текстоліту, запресовано трубки-втулки 2. В торці трубок-втулок вкручено наконечники 3, крізь які внутрішніми отворами проходять електродні дроти 4. На трубки-втулки 2, виготовлені із бронзи, подається напруга 28...32 В від зварювального випрямляча. На корпусі 1 розпилювальної головки, через різьбове з'єднання, закріплено соплову систему 5, яка утворює внутрішній та зовнішній кільцеві канали для проходження розпилюваного газу 6.

У ході роботи електродугового металізатора розпилюваний газ – повітряний потік 6 (рис. 1б) під тиском 0,4...0,6 МПа проходить внутрішнім каналом та диспергує розплав алюмінієвого сплаву, який розплавляє дуга. Повітряний потік 7, який проходить зовнішнім кільцем ка-

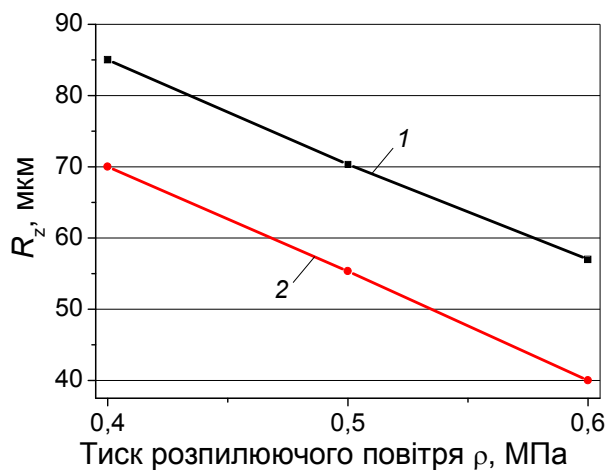


1 – текстолітовий корпус; 2 – трубки-втулки; 3 – наконечник; 4 – електродні дроти; 5 – соплова система; 6 – розпилювальний газ

Рисунок 1 – Розпилювальна головка електродугового металізатора для одержання дрібнодисперсних покриттів

налу, не проходить через дуговий проміжок. За дуговим проміжком центральний повітряний струмінь 6 і обтискний струмінь 7 взаємодіють між собою та створюють зону високої турбулентності. В цій зоні, розташованій відразу за ядром електричної дуги, крупні краплини розплавленого сплаву алюмінію подрібнюються. Зокрема, краплини розміром 100...300 мкм подрібнюються до 20...50 мкм.

Подрібнення крапель розплавленого сплаву алюмінію за допомогою розробленої розпилювальної головки (рис. 1) дає змогу одержувати дрібнодисперсні покриття. Дисперсність і, відповідно, шорсткість електрометалізаційних покриттів, залежать від тиску розпилюваного повітря. На рис. 2 зображено залежність шорсткості покриттів із алюмінію марки АД-0 від тиску розпилювального повітря для стандартної розпилювальної головки електродугового металізатора ЕМ-14 та для головки, розробленої у ФМІ НАН України.



1 – стандартна розпилювальна головка; 2 – модернізована головка

Рисунок 2 – Шорсткість поверхні електрометалізаційного покриття алюмінієм марки АД-0 залежно від тиску розпилювального повітря

Розроблені у ФМІ НАН України розпилювальні головки дає змогу одержувати дисперсні порівняно зі серійними електродуговими металізаторами електрометалізаційні шари у всьому діапазоні зміни тиску розпилюваного повітря від 0,4 до 0,6 МПа.

Для якісного нанесення металевого шару з алюмінієвого сплаву поверхню металу (сталь Ст3) попередньо активували, очищаючи її піскоструминним способом. Втрати металу при цьому становили $0,06 \pm 0,01$ кг/м². Шорсткість поверхні – 32 ± 3 мкм за поруватості 2...3 бали, що відповідає наявності 10...100 пор на 16 см² [5].

Завершальний пенетраційний струмопровідний шар наносили безповітряним напілювачем у два шари на алюмінієвий металізаційний шар відразу після його охолодження для уникнення забруднення. Якість комбінованих покриттів оцінювали за змінами їх питомого опору, водостійкістю [6] та дослідно-промисловою перевіркою в реальних умовах. Корозійні процеси на металізаційних шарах досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоридсрібляний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу складала 2 мВ/с.

Результати випробувань та їх обговорення. Нова система розпилювання металу електродугового металізатора забезпечує отримання металізаційного шару з алюмінієвого сплаву АМг6 (рис. 3) шорсткістю 55...65 мкм, що на 20...25 мкм менше, ніж на отриманих із використанням установки „Enerqizer”.

Поруватість електрометалізаційного шару зменшується до 2-х балів (10...20 % об'єму), що дозволяє зменшити його товщину, масу витраченого металу для металізації та до 30 % витрати пенетраційних наверхневих струмопровідних композицій. Оптимальна товщина металевого шару зі сплаву АМг-6, яка визначена на основі випробувань за довготривалого (45 діб) впливу 3%-го розчину NaCl та вимірювань змін питомого опору електрометалізаційних шарів різної товщини, складає приблизно 100 мкм [7].

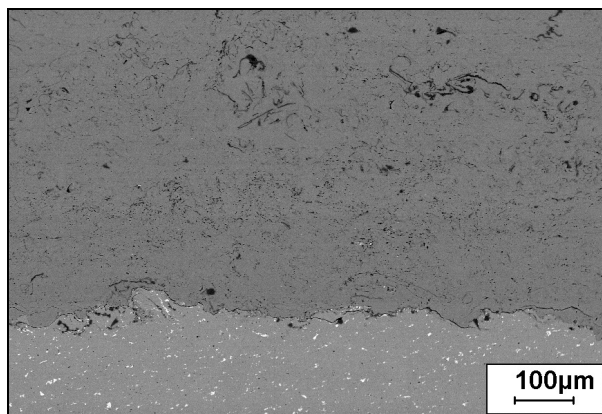


Рисунок 3 – Будова електрометалізаційного шару зі сплаву АМг6.

Для забезпечення протекторних властивостей металевий шар комбінованого покриття з алюмінієвого сплаву повинен володіти необхідною для цього захисною густиною струму, щоб забезпечити стабільні значення захисного потенціалу металу. Важливим є також стабільний у часі та малозмінний при широких режимах анодної поляризації високий від’ємний потенціал, який створює в парі з захисним матеріалом катодний зсув його потенціалу на задане значення від стаціонарного, забезпечуючи тим самим ефективний захист. Тому з’ясовано зміну електрохімічних властивостей алюмінієвого шару після 500-годинної його витримки в середовищах дистильованої води та 3%-го розчину NaCl із сировою нафтою за електродним потенціалом E (рис. 4) та потенціодинамічними поляризаційними дослідженнями (після занурення та через 168, 336 та 504 год експозиції) (табл. 1).

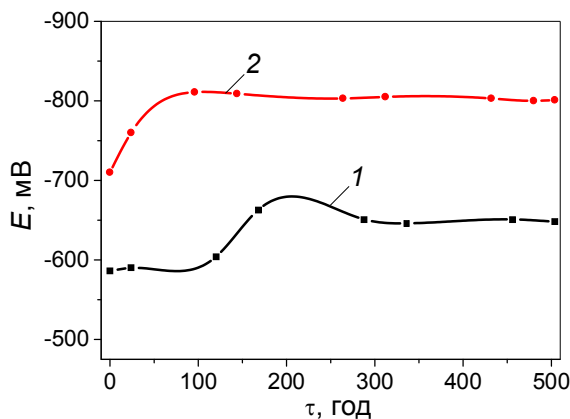


Рисунок 4 – Зміна електродного потенціалу електрометалізаційного шару зі сплаву АМг-6 з часом у дистильованій воді (1) та в 3%-му р-ні NaCl із сировою нафтою (2)

У дистильованій воді електрометалізаційний шар після 100 годин експозиції активується, електродний потенціал зміщується в негативну область значень і стабілізується на величинах -600 ± 5 мВ. У середовищі 3%-го розчину NaCl із сировою нафтою після значного початкового зсуву електродного потенціалу (100 мВ) у

від’ємну область значень в подальшому потенціал E стабілізується на високих від’ємних величинах (-800 ± 5 мВ).

Оцінено стабільність корозійно-електрохімічних властивостей електрометалізаційного шару зі сплаву АМг-6 у зазначених середовищах на основі потенціодинамічних поляризаційних досліджень поверхонь за значеннями густини струму корозії ($i_{кор}$) та потенціалу корозії ($E_{кор}$) протягом часу випробувань (табл. 1).

Електрометалізаційний шар покриття в дистильованій воді проявляє стабільні значення потенціалу та густини струму корозії після 336 годин витримання, тоді як у 3%-му розчині NaCl із сировою нафтою – вже після 168 годин. При цьому потенціал корозії, порівняно зі значеннями в дистильованій воді, від’ємніший на 40...70 мВ, а густини струмів корозії більші в 5...6 раз. Пасивна плівка, яка виникає на початковій стадії за анодної поляризації, не перешкоджає нормальній роботі протекторного шару з алюмінієвого сплаву за довготривалої експозиції в середовищах.

Оцінено захисні властивості трьох поверхневих пенетраційних композицій комбінованого покриття на основі двоскладового спиртового розчину естера кремнієвої кислоти „Силет укріплювач” (№1), „Силет укріплювач” із 20% кислих ефірів циклогексанолфосфату (№2) та епоксидної композиції зі струмопровідним наповнювачем (№3). Встановлено, що найбільш прогнозовано та стабільно реагує на дію корозивного середовища (3%-ий р-н NaCl із сировою нафтою) комбіноване покриття з електрометалізаційного шару товщиною приблизно 100 мкм зі сплаву АМг-6 та поверхневої антистатичної епоксидної композиції зі струмопровідним наповнювачем (№3) товщиною 55...60 мкм (табл. 2).

Захисні властивості пенетраційних композицій на основі двоскладового спиртового розчину естера кремнієвої кислоти „Силет укріплювач” (№1) та „Силет укріплювача” з 20%-ми кислих ефірів циклогексанолфосфату (№2) менш ефективні через появу білявих плям на поверхні композиції №1 (утворення гідроксиду алюмінію внаслідок проникнення розчину) та збільшення маси комбінованих покриттів із композиціями №1 і №2 на 1,3...3,8 % після 1000 год їх витримання в 3%-му розчині NaCl.

Зіставлення експериментальних даних зміни маси комбінованих покриттів із зміною величин їх питомого опору за умов впливу 3%-го розчину NaCl із сировою нафтою та корозійно-електрохімічних порівняльних випробувань засвідчило, що найефективнішим антикорозійним захистом маловуглецевих сталей буде такий комбінований захист: електрометалізаційний протекторний шар із сплаву алюмінію АМг-6 товщиною ~ 100 мкм з нанесеним зверху антистатичним епоксидним шаром із струмопровідним наповнювачем №3 товщиною ~ 60 мкм.

Дослідно-промислове випробування комбінованого антикорозійного покриття на МН „Дружба” ВАТ „Укртрансффта” показало, що

Таблиця 1 – Потенціали та густини струмів корозії електрометалізаційного шару зі сплаву АМг-6 після різного часу витримування в корозивних середовищах

Час витримування τ , год	H ₂ O, дист.		3%-ий р-н NaCl + нафта	
	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, мкА/см ²	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, мкА/см ²
0	-596	0,2	-763	2,6
168	-714	0,4	-859	24,8
336	-746	3,8	-814	20,9
504	-765	3,9	-798	22,6

Таблиця 2 – Характеристика комбінованого покриття на основі епоксидної композиції

№ з/п	Товщина шару АМг-6, мкм	Шорсткість покриття АМг-6, мкм	Сумарна		3%-ий р-н NaCl + нафта	
			Товщина покриття, мкм	Шорсткість покриття, мкм	Питомий опір $\rho_{пит}$, Ом·м	i , мкА/см ²
1	53 ± 3	42	113 ± 4	2,5	2,98·10 ⁵	24,8
2	103 ± 4	74	156 ± 5	3,7	1,96·10 ⁵	20,9
3	158 ± 2	68	208 ± 4	4,2	1,41·10 ⁵	22,6

воно забезпечує надійний захист від корозії металевих зразків, не змінює зовнішнього вигляду, його адгезія до поверхні залишається без змін (згідно з ДСТУ 4219-2003). Перевагами комбінованого покриття є те, що воно перекриває відкриту пористість металевого протекторного шару з алюмінієвого сплаву, гальмує доступ корозивного середовища до основи, попереджає анодне її розчинення. Адгезійна міцність поверхнього шару комбінованого покриття зростає через розвинуту поруватість і шорсткість металевого шару покриття, а його довговічність зростає через малу дифузю середовища до металу основи. Розрахункова довговічність комбінованого покриття складає понад 30 років.

Висновки

Для захисту днищ резервуарів для зберігання нафти від корозії, підвищення їх довговічності розроблено комбіноване покриття з металевого шару алюмінієвого сплаву товщиною ~ 100 мкм (сплав АМг-6) та поверхнього шару на основі епоксидної композиції зі струмопровідним наповнювачем товщиною ~ 60 мкм. Розрахункова довговічність комбінованого покриття складає понад 30 років.

Література

- 1 Головинский А.Г. Опыт применения электрометаллизационных и комбинированных антикоррозионных покрытий / А.Г. Головинский, Ю.Н. Кривошеев // Химическая техника. – 2002. – №6. – С. 9 – 12.
- 2 Маняхина Т.И. Современное состояние защиты нефтерезервуаров от коррозии. Обзорная информация / Т.И. Маняхина, А.М. Ефимова, Е. Я. Люблинский // Борьба с коррозией и защита окружающей среды. – 1989. – Вып. 3(55). – 123 с.

3 Електродугові відновні та захисні покриття / [В.І. Похмурський, М.М. Студент, В.М. Довгуник та ін.]. – Львів: ФМІ НАН України, 2005. – 192 с.

4 Калахан О.С. Корозійно-електрохімічна поведінка металевих алюмінієвих покриттів на маловуглецевій сталі / О.С. Калахан, М.М. Студент, Г.Г. Охота, Н.Р. Червінська // Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціала в сучасних умовах: Матеріали 8-ої між. конф. 11-15.02.2008, Славське. – 2008. – С. 227–229.

5 Технологія очисно-зміцнювальної підготовки поверхні перед нанесенням захисних покриттів / В.І. Похмурський, О.С. Калахан, В.Ф. Чекурін та ін. // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин / Наук. кер. Б. Є. Патон. – К. : ІЕЗ ім. Патона НАН України, 2006. – С. 106–110.

6 Карякина М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 247 с.

7 Комбіноване покриття з протекторними властивостями для захисту від корозії днищ резервуарів для зберігання нафти / О.С. Калахан, М.М. Студент, Б.М. Лавришин та ін. // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин / Наук. кер. Б. Є. Патон. 36. пр. – К. : ІЕЗ ім. Патона НАН України, 2009. – С. 164–166.

Стаття надійшла до редакційної колегії
11.11.10
Рекомендована до друку професором
Івасівим В.М.