

## АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ РЕЗЕРВУАРОВ

© 2010 И.А. Сумарченкова, А.Н. Бояров, А.В. Глухов

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 30.03.2010

В статье приведены результаты испытаний образцов Ст. 3 в незащищенном состоянии и с защитными покрытиями Цинотан и Пластурелл в условиях агрессивной среды. Определена неэффективность данных покрытий для противокоррозионной защиты вертикальных цилиндрических резервуаров. Предложена технология их защиты.

Ключевые слова: *коррозия, вертикальный резервуар, защитные покрытия*

Нефти Самарского региона отличаются большим содержанием сернистых соединений, карбонатов, хлоридов, механических примесей и воды. Все это позволяет характеризовать их как высокоагрессивные. Вертикальные цилиндрические резервуары, в которых они хранятся, выполняют из углеродистых и низколегированных сталей. Контакт сернистой нефти с таким резервуаром приводит к коррозионным повреждениям. Наиболее сильно страдают от коррозии верхние и нижние пояса резервуаров, контактирующие с парогазовой фазой и подтоварной водой. Особую опасность представляет коррозия верхних поясов, так как там образуются пиррофорные соединения, а контакт их с кислородом воздуха приводит к самовоспламенению и самовозгоранию [1]. С целью предотвращения коррозии внутренние поверхности резервуаров защищают полимерными и лакокрасочными покрытиями, однако в условиях повышенной агрессивности, соответствующих товарному парку предприятий ОАО «Самаранефтегаз», большая часть покрытий, обычно применяемых для защиты внутренних поверхностей резервуаров, не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям.

**Целью настоящего исследования** было изучение возможности применения покрытий Пластурелл и Цинотан, рекомендуемых для защиты внутренних поверхностей резервуаров в условиях товарного парка ОАО «Самаранефтегаз». Для этого проводили сравнительные

исследования скорости коррозии незащищенного металла и металла под указанными защитными покрытиями. Исследования проводились в резервуарах с естественной газовой средой, отвечающей составу нефти и условиям работы и в резервуарах с создаваемой инертной газовой средой – азотной подушкой [2].

Поверхность образцов (пластины из резервуарной Ст. 3) для коррозионных испытаний покрытий «Пластурелл» и Цинотан+Ферротан готовили двумя способами: шлифованием и пескоструйной обработкой. Время натуральных испытаний образцов с покрытием Цинотан в товарном резервуаре составляло 3580 и 4490 часов. Время испытаний образцов с покрытием Пластурелл в сырьевом резервуаре составляло 3580, 5020 и 7390 часов. Максимальное время испытаний незащищенных образцов Ст. 3 в товарном и сырьевом резервуаре, переведенных на азотную подушку, составило 19440 часов. После завершения испытаний определяли влажность и количество отложений, образовавшихся в ходе испытаний на поверхности незащищенных образцов. По результатам гравиметрических испытаний определяли скорость общей коррозии металла (мм/год). Затем образцы осматривали при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32, определяя характер коррозионного процесса (равномерный или локальный). В том случае, если коррозия имела локальный характер, методом двойной фокусировки луча света (последовательно на край и дно локального коррозионного дефекта) определяли глубину очага локальной коррозии, исходя из которой рассчитывали скорость локальной коррозии (мм/год). После соответствующей обработки образцов определяли состояние защитных покрытий. В первую очередь

*Сумарченкова Ирина Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности». E-mail: bjd@mail.ru  
Бояров Антон Николаевич, аспирант  
Глухов Андрей Викторович, аспирант*

при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32 определяли пористость покрытия и состояние пор (сквозные, несквозные). Затем для покрытий, не подвергшихся полной деградации или растворению в ходе натуральных испытаний, методом трехточечного отслаивания определяли адгезионные свойства. Если адгезионные свойства покрытия ухудшились настолько, что покрытие легко отслаивалось от поверхности металла, его полностью удаляли с одной из плоских сторон образца. В том случае, если защитное покрытие подверглось размягчению или растворению, его остатки удаляли с поверхности батистом, смоченным в этиловом спирте. Поверхность металла под отслоившимся или растворившимся покрытием исследовали при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32, определяя характер коррозионного процесса и размер очагов локальной коррозии. Тот же метод использовали для определения состояния отслоившегося покрытия со стороны, прилегающей к металлу.

При проведении энергодисперсионного анализа использовали растровый электронный микроскоп JSM-35, оснащенный 25-ти

канальной приставкой Link. При определении общего химического состава отложений проводили анализ одновременно по элементам (Fe, Cr, Ni, Mn, Si, Al, Ca, K, S, Cl, Na, Mg, Ti, P, Cu, Zn, Cl, V, Bi, Pb), присутствие которых в отложениях может быть обусловлено их переходом из металла.

Результаты по определению влагоемкости покрытия приведены в таблице 1. Влага, насыщающая покрытие, представляет собой воду, в большей или меньшей степени насыщенную компонентами газовой фазы или подтоварной воды. Об этом же свидетельствуют близкие величины влагонасыщения покрытия, обнаруженные в водной и газовой фазах резервуара. Влагонасыщение продуктов коррозии, образовавшихся на незащищенном образце, оказывается близким к влагонасыщению покрытия, экспонировавшегося в газовой фазе резервуара. Поверхность образцов, защищенных рассматриваемым покрытием, уже после первых 3580 часов испытаний начинает деградировать. Размер поры в покрытии, нанесенным на образец, подвергшийся пескоструйной обработке, после 7390 часов испытаний превышает 100 мкм.

**Таблица 1.** Влагонасыщение покрытия «Пластурелл» после экспозиции образцов в трех фазах резервуара. Площадь каждого образца ~ 24 см<sup>2</sup>

№ п/п	Фаза резервуара	Обработка поверхности	Масса влаги, мг		
			3580 ч	5020 ч	7390 ч
1	газ	Без покрытия	5,2*		20,2*
2		Лабораторная	12,2	18,6	18,8
3		Пескоструйная	5,6	14,5	7,5
4	нефть	Лабораторная	15,7	16,6	15,3
5		Пескоструйная	10,0	0,4	3,8
6	вода	Лабораторная	6,8	10,4	-
7		Пескоструйная	6,1	12,1	-

*Примечание.\** - масса влаги в продуктах коррозии

Таким образом, можно предположить, что при проникновении в поры покрытия Пластурелл агрессивной влаги происходит ее накопление в порах покрытия. С течением времени количество влаги в порах увеличивается, поры разрастаются в объеме, что на конечном этапе приводит к разрыву пор и выходу незащищенного металла в агрессивную среду. При возникновении непосредственного контакта незащищенного металла с агрессивной средой интенсифицируется уже начавшийся во влагонасыщенной поре процесс коррозии. Агрессивный раствор проникает под покрытие, что приводит к потере им адгезии и последующему отслоению. Действительно, после извлечения образцов резервуарной стали, защищенных

покрытием Пластурелл, из сырьевого резервуара уже после экспозиции 3580 часов натуральных испытаний было обнаружено отслоение покрытия от поверхности образцов. На внутренней (прилегающей к металлу поверхности отслоившегося покрытия) размеры отпечатков очагов локальной коррозии составляет ~0,01-0,5 мм. Очаги локальной коррозии именно такого размера должны образовываться при разрыве пор размером ~ 100 мкм и концентрации раствора повышенной агрессивности в ближайшей окрестности локально оголившегося металла. Характер коррозии поверхности металла под отслоившимся покрытием Пластурелл во всех случаях является остро локализованным. Скорость локальной

коррозии, рассчитанная по результатам глупинометрических испытаний. Из приведенных результатов следует, что применение покрытия Пластурелл для противокоррозионной защиты резервуаров с сернистой нефтью приводит к обратному эффекту. Вследствие быстрого образования сквозных пор размером ~ 100 мкм, ведущему к потере покрытием адгезии к поверхности металла, под отслоившимся покрытием интенсифицируется процесс локальной коррозии. Скорость развития очагов локальной коррозии под отслоившимся покрытием Пластурелл в 2-2,5 раза выше, чем ничем не защищенного металла. Применение покрытия Пластурелл для защиты внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью недопустимо.

Натурные испытания образцов Ст. 3 с покрытием Цинотан, нанесенным в промышленных условиях, проводили в товарном резервуаре. Для определения адгезии покрытия к поверхности металла проводили его отслоение с использованием трехточечного метода. После проведения натурных испытаний было обнаружено, что внешний слой покрытия растворился в ходе испытаний. После отслоения слоя грунтовки было обнаружено, что на ее поверхности, прилегающей к металлу, частицы цинка практически отсутствуют, тогда как на внешней поверхности они присутствуют в количестве, равном первоначальному. После экспозиции в течение 4490 часов в условиях товарного резервуара обнаружено, что покрытие не только растворяется, но и полностью теряет адгезию. Отслоение происходит крупными фрагментами. На покрытии, экспонированного в газовой фазе резервуара, происходит накопление кристаллической серы. Частицы цинка с внутренней стороны покрытия практически полностью растворяются. Внешний слой эмали Ферротан растворился при экспозиции в газовой, нефтяной и водной фазах резервуара. На внешней поверхности всех образцов отчетливо видны частицы цинка, являющегося наполнителем грунтовки Цинотан. После их удаления на поверхности металла наблюдаются крупные очаги локальной коррозии. Глубина образовавшихся очагов локальной коррозии была измерена с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ-32. На основании полученных данных была определена скорость локальной коррозии  $K_d$ . Величина  $K_d$  зависит от фазы, в которой экспонировались образцы. Наиболее высокая скорость локальной коррозии характерна нефтяной фазы резервуара, несколько меньшая – для газовой фазы и наиболее низкая скорость

локальной коррозии характерна для водной фазы резервуара. Сравнение показывает, что скорость коррозии резервуарной стали, защищенной и незащищенной покрытием Цинотан+Ферротан практически одинакова.

Согласно результатам натурных испытаний покрытие Цинотан-Ферротан обладает низкими защитными свойствами. Во-первых, это обусловлено химической нестойкостью внешнего слоя эмали Ферротан во всех фазах резервуаров с сернистой нефтью. Во-вторых, частицы цинка внутреннего грунтовочного слоя, прилегающего к металлу, быстро срабатываются. Это приводит к существенному ухудшению адгезии грунтовочного слоя Цинотан к металлу. В результате этого между полимерной основой грунтовочного слоя покрытия Цинотан и поверхностью металла образуется зазор, в который через поры в покрытие к поверхности металла проникает агрессивная среда. Покрытие Цинотан не пригодно для использования в резервуарах с сернистой нефтью Радаевской УПН.

Исследовалась скорость коррозии незащищенной резервуарной стали в условиях перевода резервуаров на азотную подушку. Микрофотографии поверхности образцов после длительных (19440 часов) испытаний свидетельствуют о том, что все образцы подверглись локальной коррозии. Скорость коррозии Ст. 3, определенная гравиметрически, очень низка, что, как было показано ранее, не отражает реальной картины коррозионного процесса. Во всех случаях можно ожидать, что реальная скорость коррозии металла, определяемая развитием локальных коррозионных процессов, будет на 2-4 порядка величины выше. Однако и на основании гравиметрических результатов можно заключить, что наиболее высока скорость локальной коррозии в водной фазе товарного резервуара.

Наиболее высокая скорость локальной коррозии характерна для газовой фазы и практически не зависит от типа резервуара (товарный, сырьевой). В сравнении с результатами, полученными ранее для резервуаров, эксплуатирующихся с естественной газовой фазой, можно заключить, что скорость локальной коррозии металла в газовой фазе при переводе резервуаров на азотную подушку снижается не менее, чем на порядок величины.

Таким образом, по результатам коррозионных испытаний можно заключить, что и в товарном, и в сырьевом резервуарах, не переведенных на азотную подушку наиболее коррозионно агрессивной средой оказывается газовая фаза резервуара. Скорость локальной

коррозии металла в водной фазе резервуаров оказывается в ~5 раз ниже, чем в газовой. В нефтяной фазе резервуаров скорость коррозии еще ниже. Достаточно высокая скорость локальной коррозии стали в водной фазе резервуаров требует уделить особое внимание противокоррозионной защите днища резервуара.

По окончании испытаний определяли состав коррозионных отложений, образовавшихся на поверхности незащищенных образцов металла и образцов, защищенных покрытиями Пластурелл и Цинотан. Единственными отложениями, образовавшимися на поверхности образцов с защитными покрытиями, является кристаллическая сера. Методом энергодисперсионного анализа показано, что на поверхности образцов, экспонировавшихся в незащищенном состоянии, образовались кристаллы моно- и дисульфида железа с преобладанием моносульфида железа. Вероятно присутствие в коррозионных отложениях дисульфида железа связано с тем, что азотная установка работала с переборами.

#### Выводы:

1. Покрытие Пластурелл непригодно для противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью вследствие его низкой адгезии к поверхности металла. Покрытие Цинотан непригодно вследствие его низкой химической стойкости в условиях повышенной агрессивности.

2. Под отслоившимися покрытиями Пластурелл и Цинотан сталь подвергается локальной коррозии со скоростью, превышающей скорость растворения незащищенного металла.

3. Наиболее эффективным способом противокоррозионной защиты газовой фазы резервуаров с сернистой нефтью является их перевод на азотную подушку. В ходе длительных (19440 часов) натурных испытаний установлено, что скорость локальной коррозии незащищенной стали в газовой фазе при переводе резервуаров на азотную подушку снижается более, чем в 10 раз. Сохраняется высокая коррозионная опасность в водной фазе среды.

4. Перебои в работе системы подачи азота приводят не только к увеличению скорости коррозии металла, но и к образованию пиррофорных коррозионных отложений. Для создания пожаровзрывобезопасной обстановки необходимо постоянное поддержание устойчивой инертной среды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Способы защиты оборудования от коррозии. Справочное руководство. Ред. Б.М. Строкан, А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
2. Physics and chemistry of protective coatings: Universal City, CA, Editors W.D. Sproul, J.E. Greene & J.A. Thornton. // New York, NY: American Institute of Physics, 1986. – 172 p.

## THE ANALYSIS OF ANTICORROSIVE PROTECTION EFFICIENCY OF VERTICAL CYLINDRICAL TANKS

© 2010 I.A. Sumarchenkova, A.N. Boyarov, A.V. Glukhov

Samara State Technical University

In article results of tests on samples from Ст. 3 in not protected condition and with sheetings Zinotan and Plasturell in conditions of corrosive environment are resulted. The inefficiency of given coverings for anticorrosive protection of vertical cylindrical tanks is certain. The technology of their protection is offered.

Key words: *corrosion, vertical tank, sheetings*