

Разработка ингибирующих композиций для предотвращения КРН магистральных газопроводов

*В.Э.Игнатенко, Во Тьен, М.А. Петрунин, Ю.И.
Кузнецов, (ИФХЭ РАН),*

*Р.И. Богданов, И.В.Ряховских (ООО «Газпром
ВНИИГАЗ»)*

*А.И.Маршаков (ООО «Центр коррозионных
испытаний»)*

Оптимальным способом доставки ингибитора КРН к поверхности металла является введение ингибитора в состав полимерного покрытия, а именно в объем праймера, непосредственно прилегающего к металлу.

Требования к ингибитору КРН в составе защитного покрытия газопровода:

1. Защитные покрытия, нанесенные совместно с ингибиторами КРН, должны соответствовать нормативным требованиям, основными из которых являются:
 - Адгезионная прочность
 - Водостойкость
 - Стойкость к катодному отслаиванию покрытия.
2. В случае отслоения защитного покрытия от металла трубы ингибитор КРН должен переходить в подпленочных электролит в количестве, достаточном для торможения процессов зарождения и роста трещин.
3. Транспорт ингибитора через внешний слой защитного покрытия должен отсутствовать.

Методы выбора ингибитора КРН и проверки его эффективности:

1. Электрохимические методы: вольтамперометрия, электрохимическая десорбция водорода. Методы показывают степень торможения катодных и анодной реакций и вероятность образования питтинга.

2. Коррозионно-механические испытания:

2.1 Метод растяжения образца с постоянной скоростью. Ускоренный метод, который показывает степень трещиностойкости стали в данной коррозионной среде, включая стадии зарождения и роста трещин.

2.2 Метод определения скорости роста трещины при постоянной механической нагрузке

2.3 Стендовые испытания модельных крупногабаритных образцов при циклическом нагружении.

3. Механические испытания на адгезию и водостойкость покрытия

Материалы для испытаний

Трубная сталь X70 ($\sigma_{0,2} = 538$ МПа, $\sigma_f = 622$ МПа)

Использовали битумно-полимерное покрытие состоящее из грунтовки «Деком-газ» и полимерной ленты «Деком-кор»

15 ингибирующих композиций различной природы

Испытательные среды :

1.NS4 – «Parkins' solution» (1,64 мМ KCl + 5,75 мМ NaHCO₃ +
+ 1,23 мМ CaCl₂ + 0,74 мМ MgSO₄)

2.NS4 + 1 мМ Na₂S

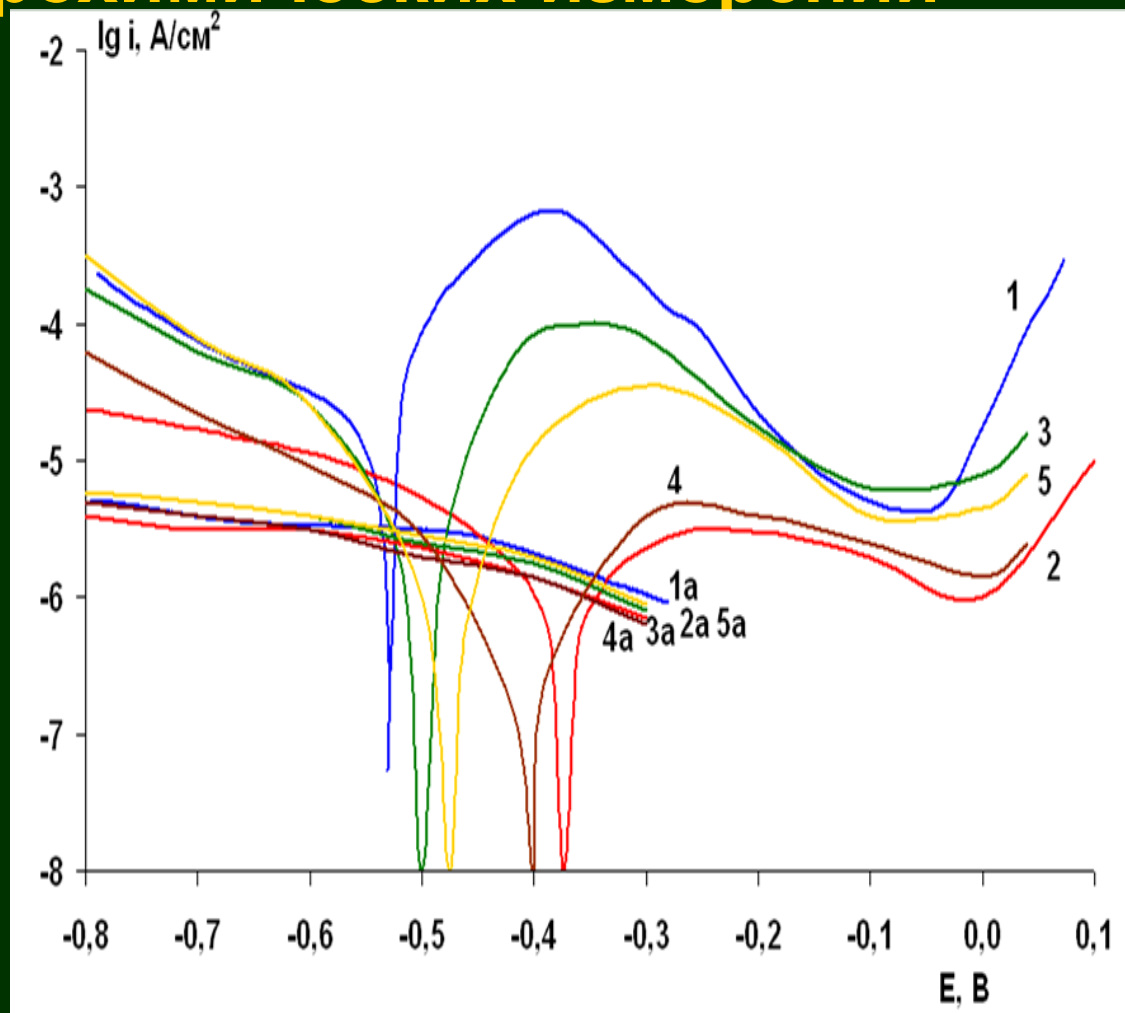
Боратный буферный раствор pH 7,0 (0,4 М H₃BO₃ + 0,1 М Na₂B₄O₇)

Цитратный буферный раствор pH 5,5 (0,08М C₆H₈O₇ + 0,05 М NaOH
+ 0,1 М KCl)

Ингибиторы вводились в количестве до 0,1% в раствор и до 4% в грунтовку

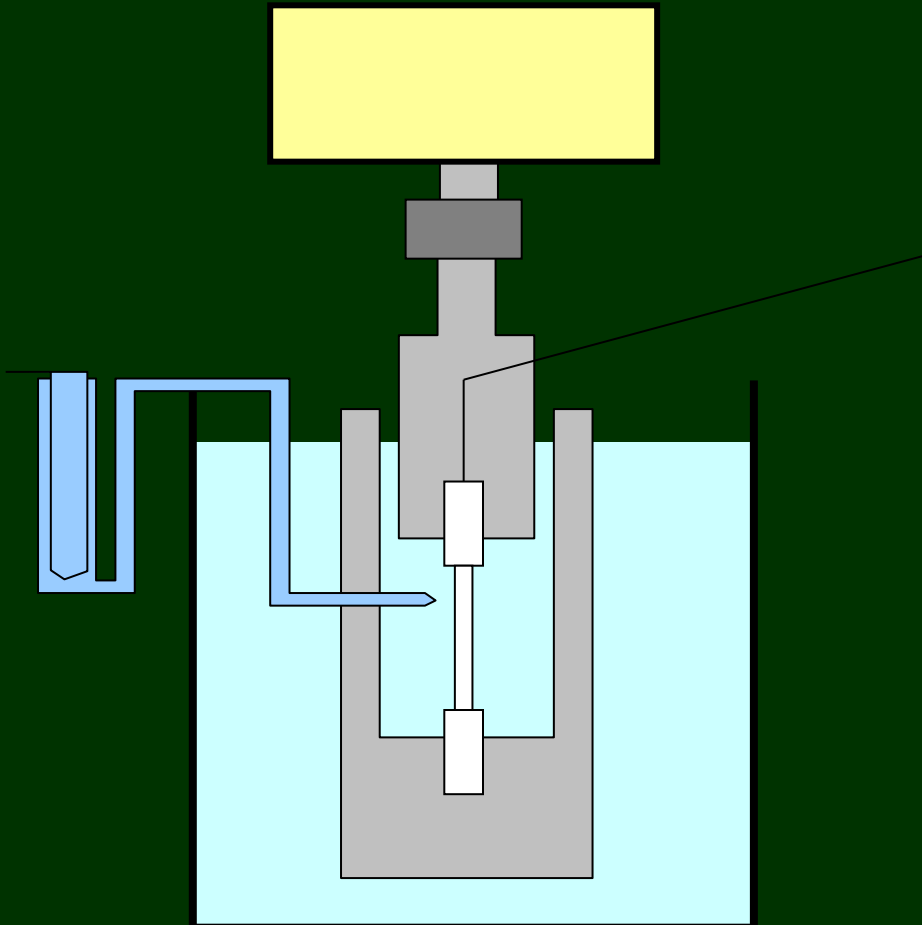
Предварительный выбор ингибиторов КРН на основе электрохимических измерений

1. АКН – алкилкарбоксилат натрия
2. Катамин АБ
диметилалкил
бензиламмоний хлорид
3. ИФХАН-29 – на основе
жирных кислот талового
масла
4. ИФХАН-ПЗ – на основе
фосформолибденовой
кислоты и
алициклического амина
5. ВС –
кремнийорганическое
соединение
6. АС –
кремнийорганическое
соединение



Поляризационные кривые стали X70 (1-5) и ток внедрения водорода в сталь (1а-5а) в растворе NS4 (1,1а) и в присутствии различных ингибиторов (2-5).

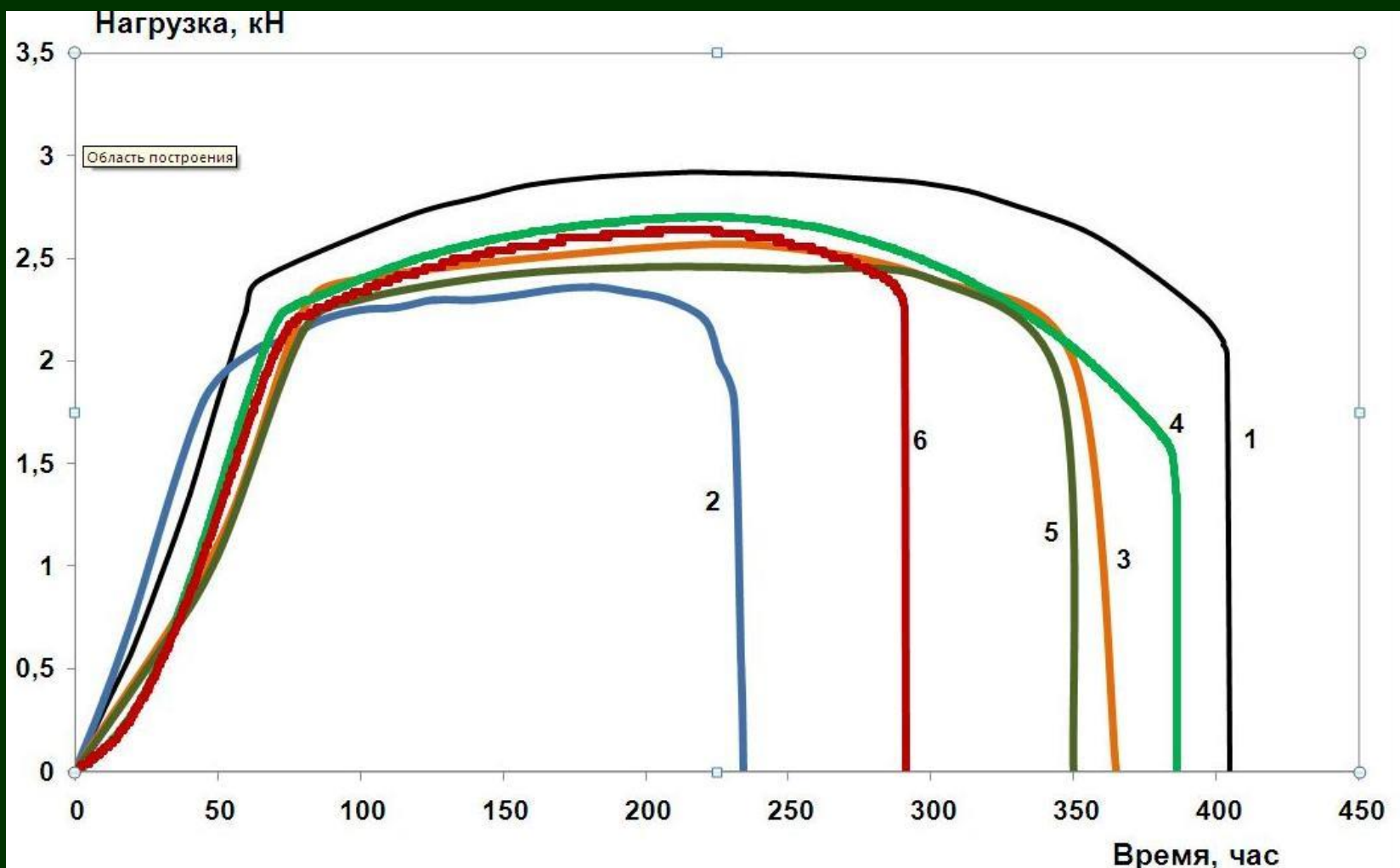
Метод медленного растяжения



Скорость растяжения 10^{-6} мм/час

Оцениваемые параметры:

- Время до разрушения
- Относительное сужение и удлинение образца



Зависимость механической нагрузки от времени растяжения на воздухе (1), в фоновом растворе NS4 + 1 мМ Na₂S (2) и в присутствии: ИФХАН-29 (3), ИФХАН-П-3 (4), ВС (5), АС (6).

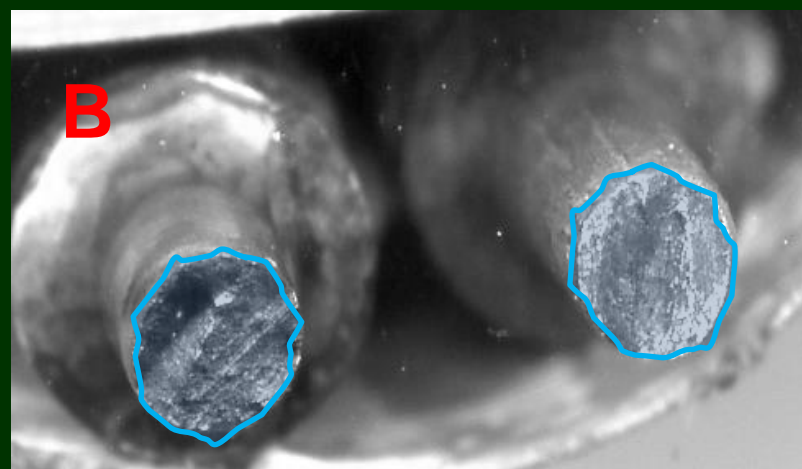
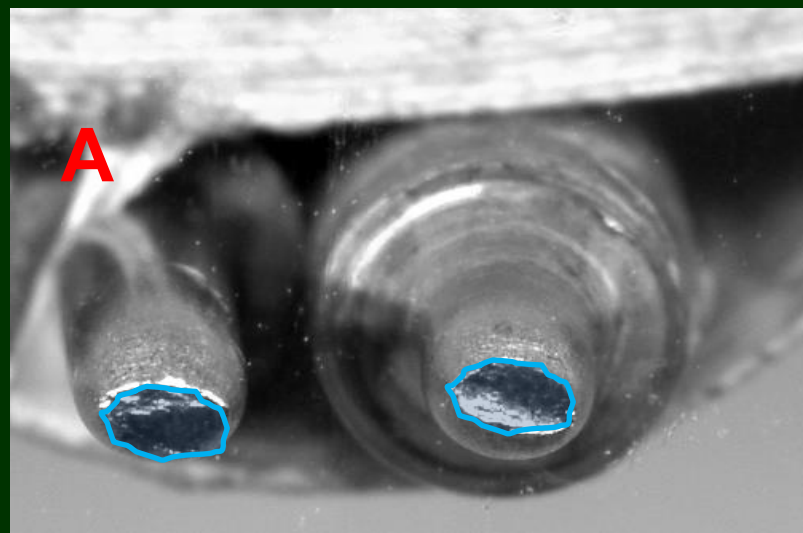
Образцы после разрушения с
большим (А) и малым (В)
относительным
сужением поперечного
сечения (RA)

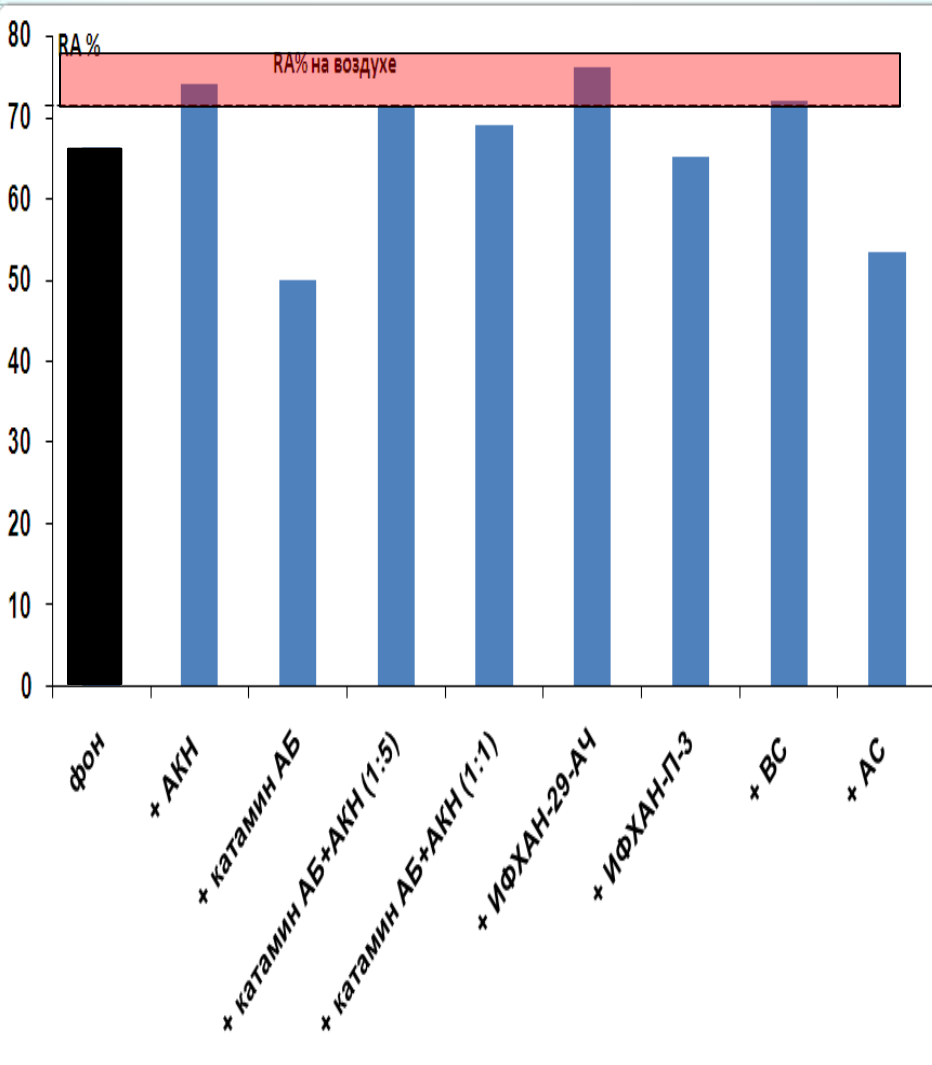
$$RA = ((S_0 - S_k) / S_0) \cdot 100\%$$

где:

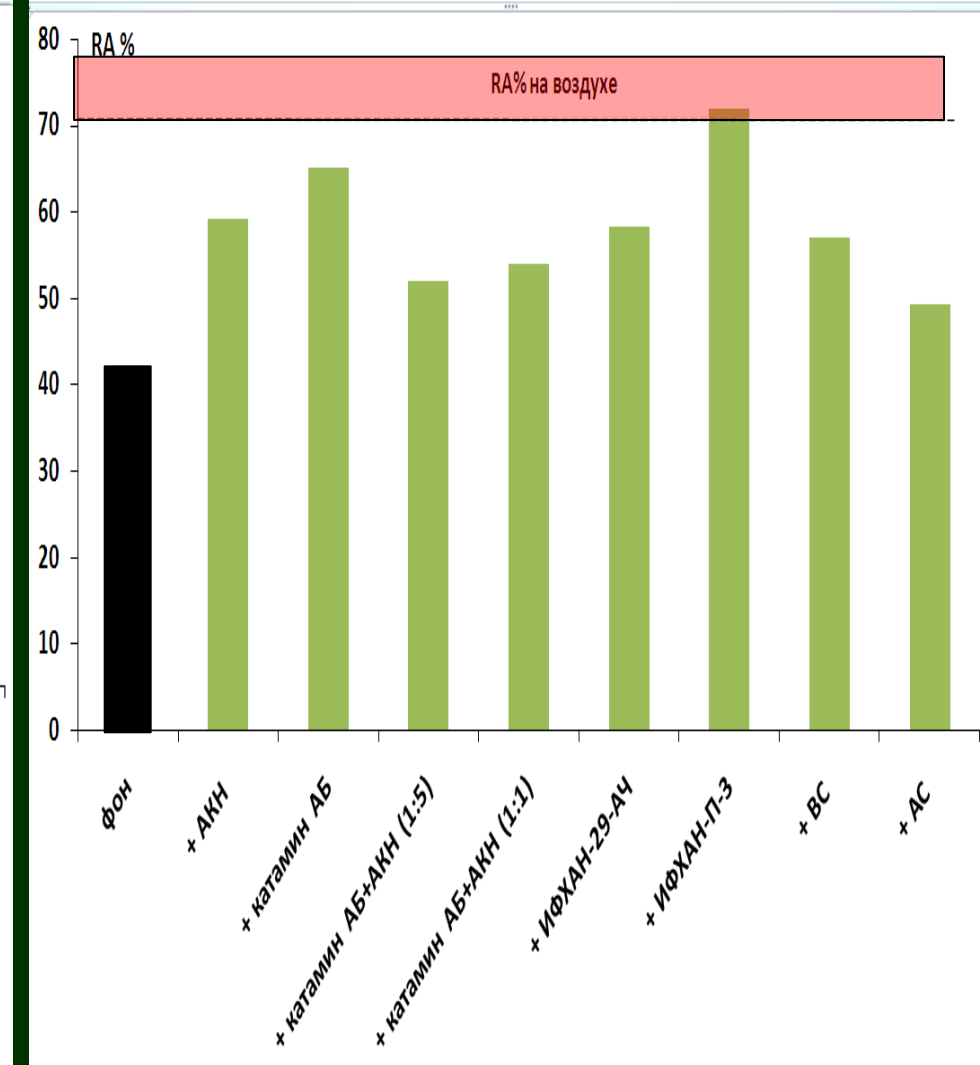
S_0 - начальная площадь сечения,

S_k - площадь сечения после
разрушения





NS4 solution (pH 7)



NS4 solution + 1 mM Na₂S

Оценка результатов испытаний методом SSRT

Обобщенный показатель стойкости к КРН:

$$K = \frac{K_{\psi} K_{\delta}}{\sqrt{K_{\psi}^2 + K_{\delta}^2}} 100$$

где:

$$K_{\psi} = \frac{RA_{sol}}{RA_{air}}, \quad K_{\delta} = \frac{\delta_{sol}}{\delta_{air}},$$

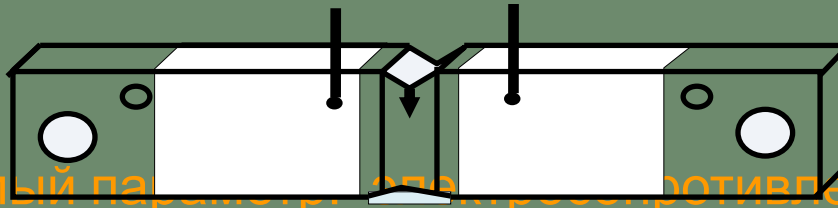
RA – относительное уменьшение сечения

δ - относительное удлинение

solution	NS4	+ АКН	+ ИФХАН 29	+ ИФХАН ПЗ
K, %	57	67	69	66

Испытания при одноосном статическом растяжении

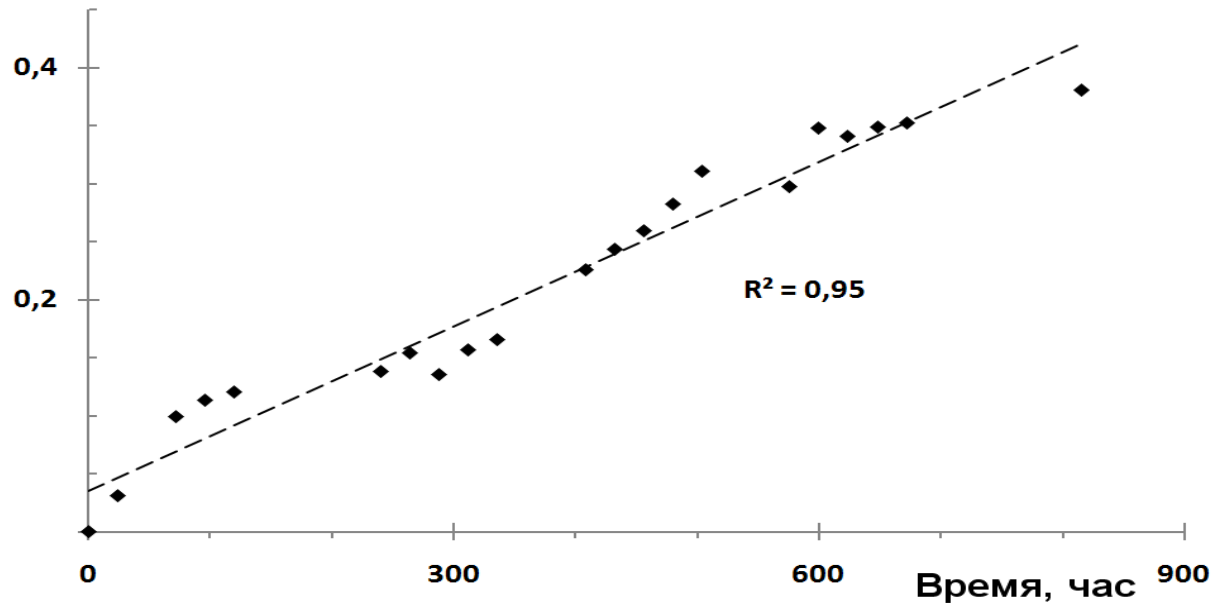
Образцы с затравочной усталостной трещиной



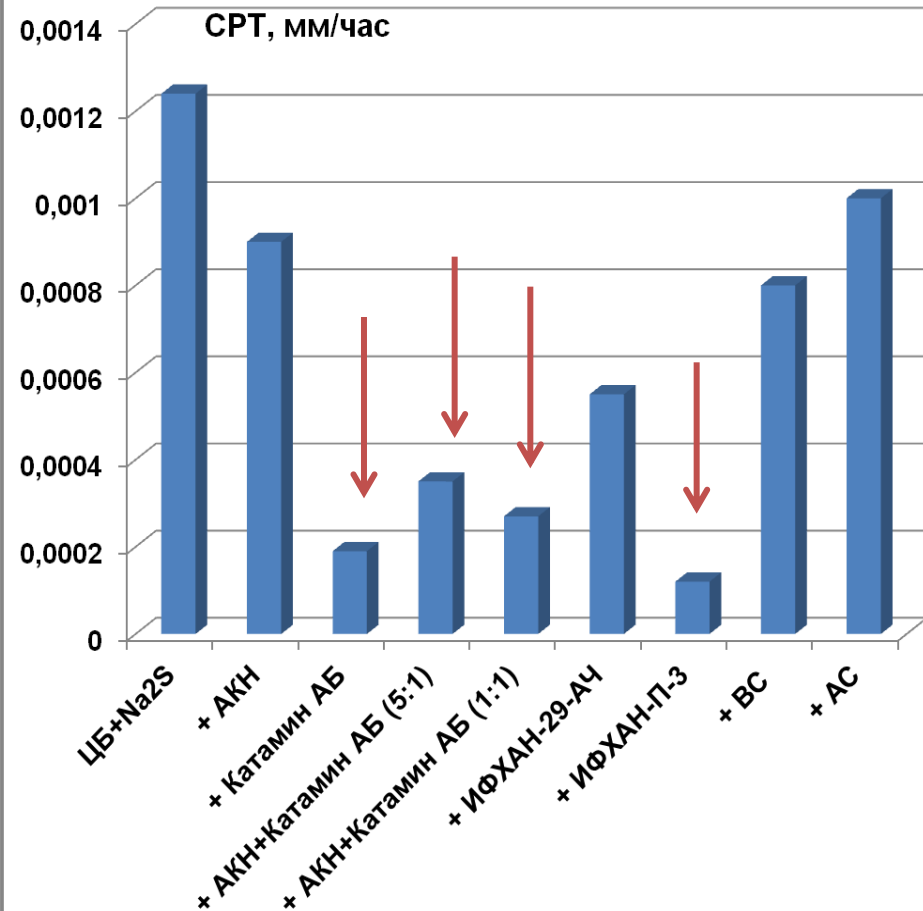
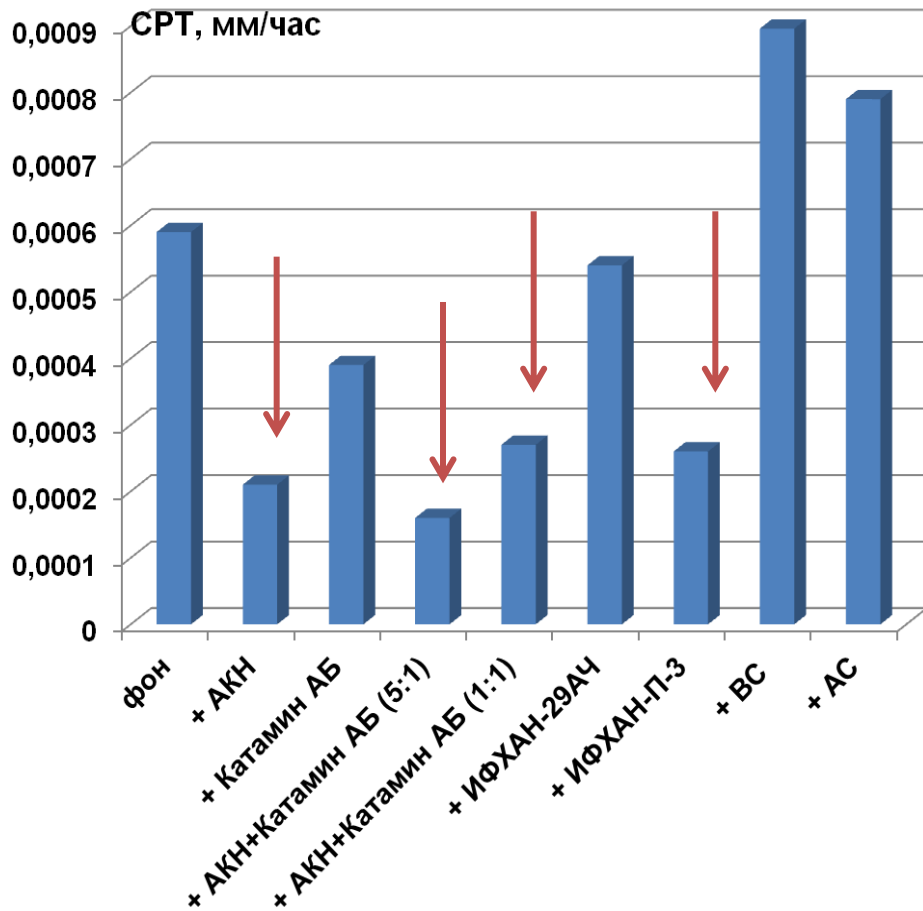
Оцениваемый параметр — скорость роста трещины, сопротивление образца



Прирост длины трещины, мм



Прирост длины трещины в стали X70 во времени в цитратном буфере при нагрузке $K = 76 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$



Цитратный буфер (pH 5.5)

Цитратный буфер (pH 5.5) + 1 мМ Na₂S

Покрyтия, модифицированные ингибиторами КР

1. Битумно-полимерное покрытие

№ п/п	Наименование слоёв конструкции покрытия	Толщина слоя, мм
1	Слой термостойкой битумно-полимерной грунтовки праймера «ДЕКОМ-ГАЗ»	0,1
2	Два слоя термостойкого мастичного материала «ДЕКОМ-РАМ»	3,0
3	Слой обёртки термостойкая радиационно-модифицированная мастичная лента «ДЕКОМ-КОР»	1,5
	Общая толщина покрытия	4,6

Ингибитор в количестве 4 вес. % вводился в слой праймера «ДЕКОМ-ГАЗ»

2. Полиуретановое покрытие «РПУ-1001».

Толщина покрытия -1,5 мм.

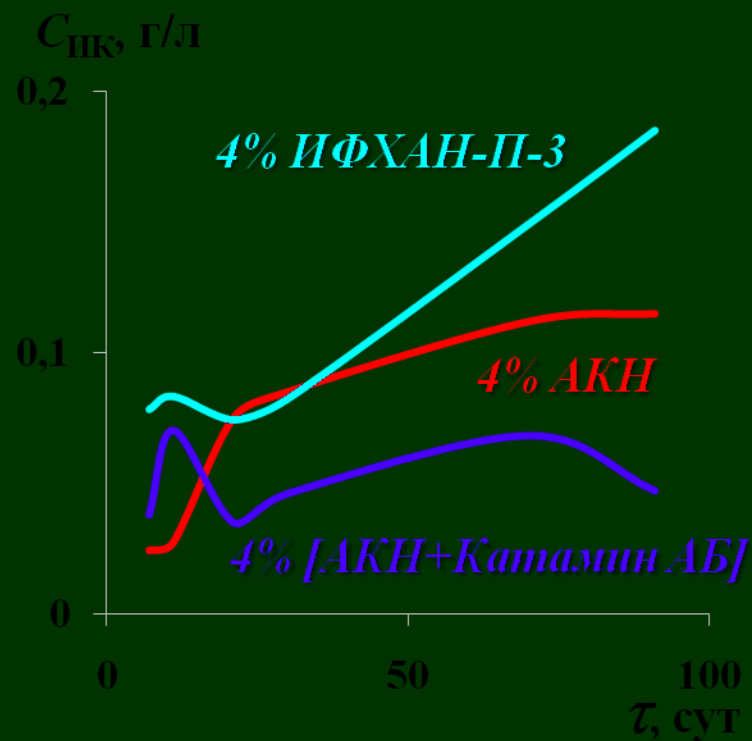
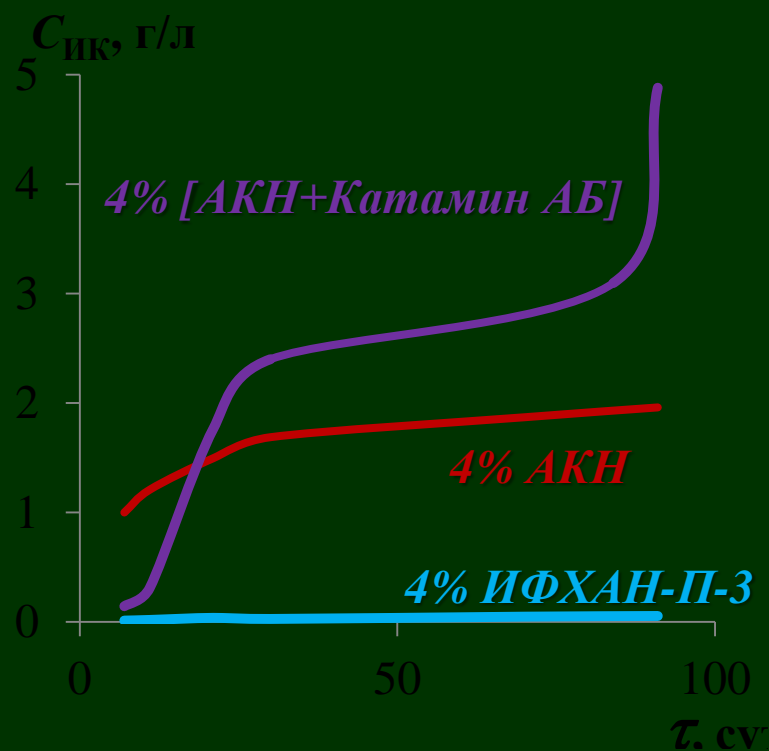
Полиуретановая смесь состоит с наполнителя и отвердителя в соотношении 3:1.

Ингибитор в количестве 4 вес. % вводился в отвердитель.

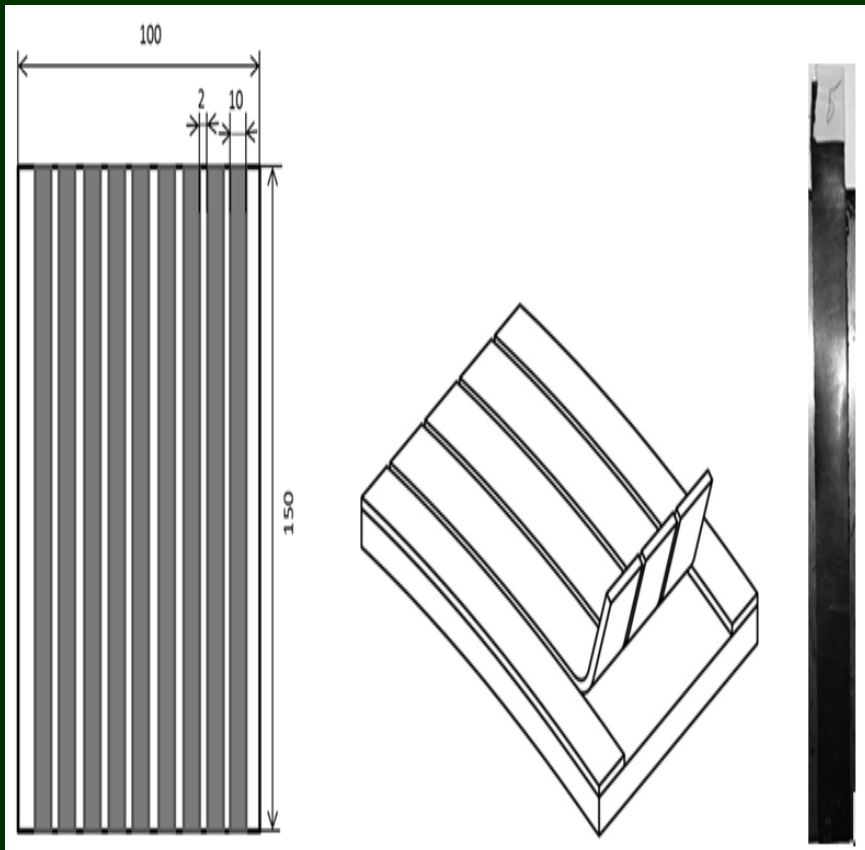
Кинетика перехода ингибиторов КРН из покрытия в водный раствор

- битумно-полимерная грунтовка
«Деком-Газ»

- полиуретановое
двухкомпонентное покрытие
«РПУ-1001»

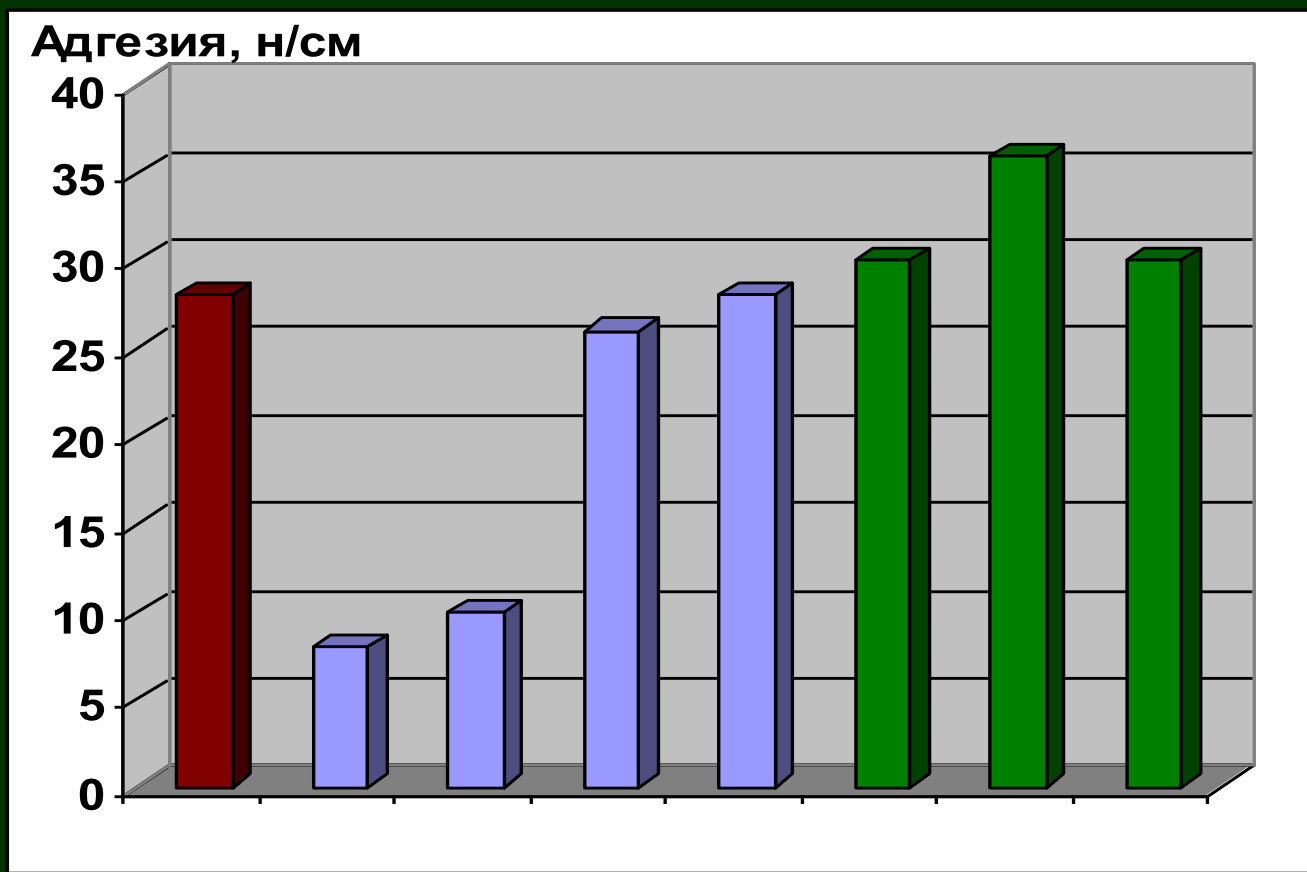


Оценка адгезионной прочности битумно-полимерной грунтовки с ингибиторами



Образцы для определения величины адгезии методом отрыва под углом 90°

Адгезионная прочность битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» с ингибирующими добавками



Исходная
грунтовка

4% АКН

4% Катамин АБ

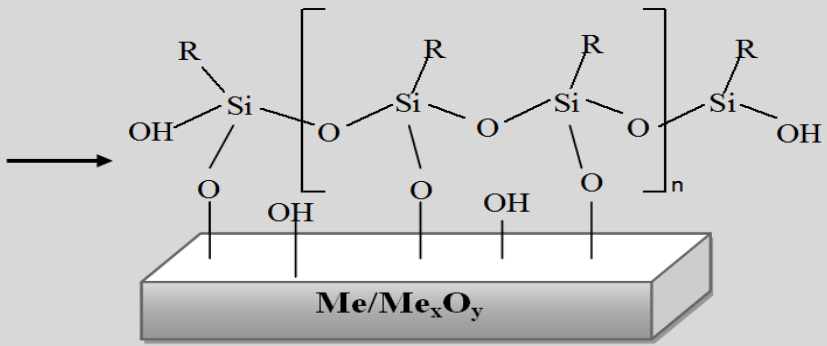
4% ИФХАН-29

4% ИФХАН-П-3

2%АС

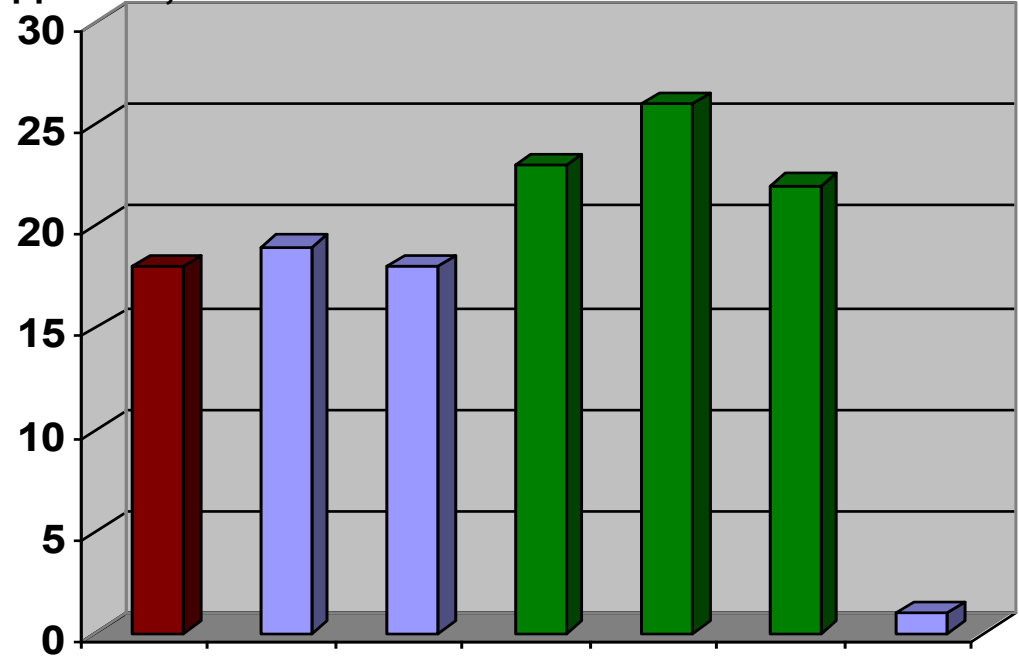
2%ВС

2%ИФХАН-29
+1%АС +1%ВС



Повышение адгезионной прочности покрытия с помощью кремнеорганических соединений

Адгезия, н/см



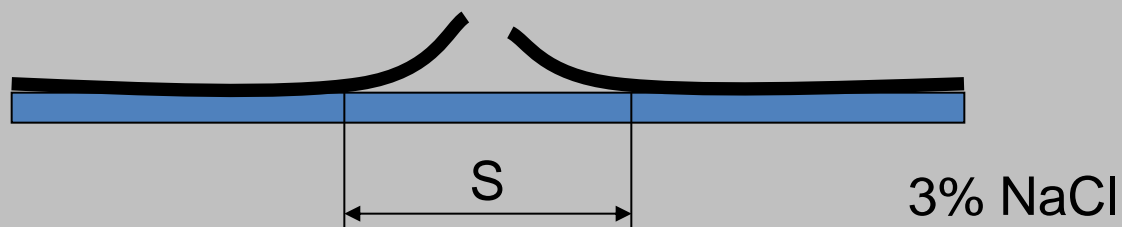
Исходная грунтовка
 4% ИФХАН-29
 4% ИФХАН-П-3
 2% ВС
 1% АС + 1% ВС
 2% ИФХАН-29 + 1% АС + 1% ВС
 4% АКН

Водостойкость покрытий

определяли после их выдержки в воде в течении 1000 ч

Стойкость покрытий к катодному отслаиванию

Выдержка -1,54 В (мсэ) 7 суток $t = 60^{\circ}\text{C}$



S – площадь отслоившегося покрытия после выдержки

Результаты испытаний покрытия «Деком» с различными ингибирующими добавками на стойкость к катодному отслаиванию.

Система	Площадь отслоения покрытия, cm^2
Покрытие «Деком» без добавок	9,77
Покрытие «Деком»+4%ИФХАН-29	6,57
Покрытие «Деком»+4% ИФХАН-П-3	7,10
Покрытие «Деком»+4% ИФХАН-КАБ	23,22
Покрытие «Деком»+4% ИФХАН-АКН	51,22
Покрытие «Деком»+4%ИФХАН-АКН-К	12,94

**Рекомендуемая ингибиторная композиция в битумно-полимерную грунтовку:
2 вес.% ИФХАН-29 + 2 вес.% смеси кремнеорганических соединений**

Результаты лабораторных испытаний:

Ингибиторная композиция повышает обобщенный показатель сопротивления КРН трубной стали в электролите в 1,16 раза

Ингибиторная композиция снижает скорость роста существующей трещины в 3 раза

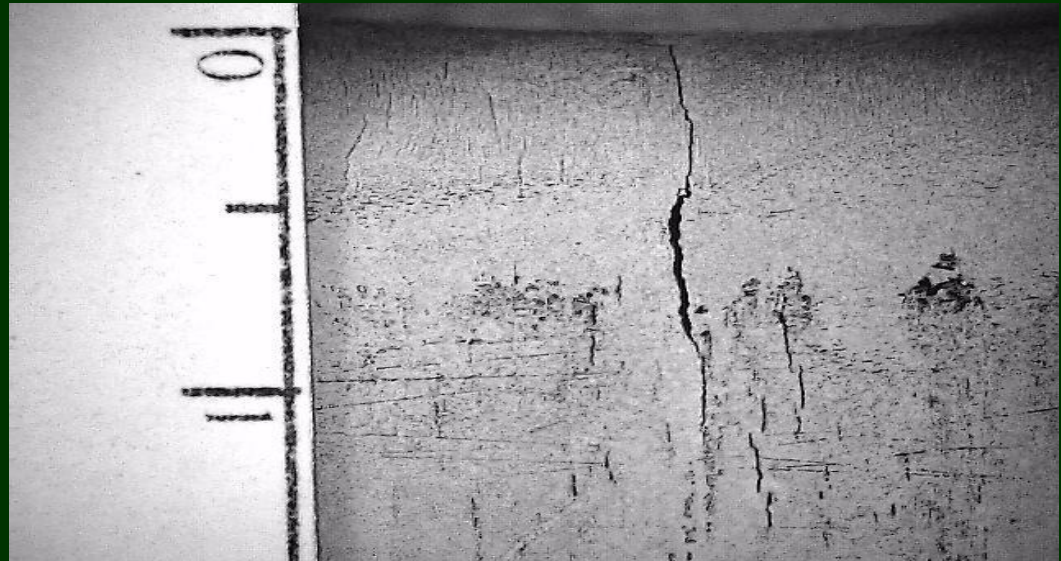
Компоненты ингибиторной смеси не выходят через внешний слой защитного покрытия в электролит

Выход компонента ИФХАН -29 в электролит в течении 30 суток с внутренней стороны покрытия обеспечивает повышение обобщенного показателя сопротивления КРН в 1,1 раза

Ингибиторная композиция не ухудшает адгезионные характеристики защитного покрытия

Стендовые испытания крупногабаритных образцов в соответствии с СТО Газпром 2-5.1-148-2007 в растворе NS4 с добавкой 1 г/л ингибитора ИФХАН-29.

Режим испытаний:
циклическое нагружение
при максимальной
нагрузке = $(1,0 - 1,1) \sigma_{0,2}$ и
частоте = 0,5 – 2 Гц;



зона трещин на образце

По результатам стендовых испытаний ингибирующая КРН композиция “ИФХАН-29”:

- увеличивает время до зарождения трещин в трубной стали в электролите в 1,4 раза;
- снижает скорость роста трещины в электролите в 1,53 раза;

Стендовые испытания адгезионной прочности полимерно-битумных покрытий с ингибиторами КРН



Стендовые испытания на предприятии-изготовителе покрытия показали:

- ингибиторная композиция «ИФХАН-29» увеличивает адгезионную прочность,
- ингибиторная композиция ИФХАН-П-3 несколько уменьшает адгезию покрытия. Однако, адгезионная прочность покрытия с ИФХАН-П-3 превышает величину 30 Н/см, рекомендованную нормативными документами.

Система	Адгезионная прочность, Н/см
Покрытие без добавок	74
Покрытие + ИФХАН-29	91
Покрытие + ИФХАН-П-3	53

Выводы

1. Установлены типы органических соединений, которые наиболее эффективно тормозят процессы электрохимические процессы на стали.
2. Коррозионно-механические испытания образцов трубных сталей с различными типами ингибирующих композиций показали замедление процесса КРН трубной стали в присутствии ингибиторов.
3. Проведены сравнительные испытания на адгезионную прочность, водостойкость, стойкость к катодному отслаиванию традиционных и модифицированных ингибиторами покрытий.
4. По результатам комплексных лабораторных и стендовых испытаний к промышленному внедрению рекомендованы ингибирующие композиции: ИФХАН-29-АЧ + АС+ВС и ИФХАН-П-3.
5. Введение ингибирующих композиций в изолирующее покрытие позволит замедлить развитие КРН после отслоения покрытия и продлить срок безаварийной эксплуатации трубопровода.

