

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Ташкентский автомобильно-дорожный институт

На правах рукописи

УДК: 656.016 + 621.892

ЯРБАБАЕВ АЗАМАТ АСРОРОВИЧ

**Тема: “ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ОБОРУДОВАНИЯ И РЕЗЕРВУАРОВ АЗС”**

Специальность: 5А521207 – Химмотология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

автомобильного транспорта

Работа рассмотрена

Научный руководитель

и допущена к защите

_____ доцент Собиржонов А.С

Зав. кафедрой «Химмотология»

Эксперт

к.х.н. Барханаджян А.Л. _____

«__» _____ 2009

Ташкент – 2009

РАЗРЕШЕНИЕ

**Тема магистерской диссертации “ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И РЕЗЕРВУАРОВ АЗС”.**

Я Ярбабаев Азамат Асрорович, разрешаю библиотеке Ташкентского автомобильно-дорожного института (ТАДИ) производить выкопировку моей магистерской диссертации в целом или ее отдельных разделов в установленном ректоратом ТАДИ порядке.

В случае, если материалы моей диссертации будут использоваться для коммерческих целей или для получения прибыли необходимо получение дополнительного моего согласия и кафедры «Химмотология». Для чего прошу поставить меня в известность по адресу: г. Джизак, ул.М.Хужаева, дом №51.

«_____» _____ 2009

РЕФЕРАТ

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: АЗС, резервуары, технологические трубопроводу, коррозия, почвенная коррозия, ингибиторы коррозии, ингибированные составы, соапсток, гудрон, мазут, газоконденсат, церезин, растворитель, испытания, морская вода, термовлаго камера, защита от коррозии, механизм защиты, хемосорбция, адсорбция, энергетическое взаимодействия компоненты.

Настоящая работа посвящена разработке противокоррозионных материалов из отходов промышленности защиты от коррозии технологического для АЗС оборудования.

Наиболее уязвимые в коррозионном отношении являются технологические трубопроводы и резервуары, особенно устанавливаемые подземным способом.

Перерабатывая композицию состоящую соапстока, гудрона, мазута, и газоконденсат нейтрализуя сульфожирные кислоты гидронную кальция, добавляя церезина и растворителя получена ингибированный состав «Азамат ХИМ» испытания лабораторных образцов показало целесообразность применяя состава взамен импортного продукта НГ-216

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.	
Введение.....	5	
Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его предотвращению в условиях Узбекистана.....	10	
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР		
ГЛАВА I.		
1.1 Состояние вопроса.....	14	
1.2 Существующие методы защиты.....	19	
1.3 Характеристика технологических оборудований АЗС.....	22	
ГЛАВА II. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ.....		32
ГЛАВА III. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ.....		37
ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ		
4.1 Характеристика поверхностей стальных трубопроводов и резервуаров АЗС и нефтебаз.....	44	
4.2. Разработка рецептуры ингибированного тонкоплёночного защитного состава.....	59	
4.3 Проведение лабораторных испытаний.....	66	
4.4 Рекомендации по эффективному применению ингибированных составов для защиты от коррозии технологических оборудования.....	69	
4.5 Техничко-экономические расчеты по выпуску и внедрению антикоррозионного материала.....	71	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....		73
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....		74

Введение

Узбекистан обладает уникальными топливно-энергетическими ресурсами. В Узбекистане имеется более 160 месторождений нефти. Запасы нефти не только полностью обеспечивают собственные потребности республики, но и позволяет экспортировать энергоносители.

Можно выделить пять основных нефтегазоносных регионов: Устюртский, Бухаро-Хивинский, Юго-Западно-Гиссарский, Сурхандарьинский, Ферганский. По оценкам специалистов разведанные запасы нефти в недрах Узбекистана, покрывают потребность республики на 30 лет. Свыше 90% нефти в Узбекистане добывается наиболее дешевым фонтанным способом. Другая особенность- степень выработанности разведанных запасов нефти Узбекистана, составляет лишь 32%, тогда как этот показатель в Туркменистане равен 61%, в Киргизистане-41%, в Таджикистане-60%. В Республике действуют нефтеперерабатывающие заводы, такие как Ферганский, Алтыарыкский, Бухарский, благодаря которым мы не только можем полностью обеспечить потребности республики в нефтепродуктах, но и значительно расширить их экспорт.

За последние годы произошли значительные изменения в сфере автотранспорта Республики Узбекистан. Узбекистан вошёл в число автомобильных держав, выпуская на двух автосборочных заводах в г. Асаке и Самарканде десятки модификаций легковых, грузовых автомобилей, автобусов, специализированных машин. Изменился состав и структура автомобильного парка, увеличилась число собственных автомобилей. Произошли изменения в маршрутах из-за раздела территории региона на суверенные государства, усложнились транспортные коммуникации с сопредельными государствами. Произошли изменения и системе обеспечения автотранспорта нефтепродуктами. В связи с переходом отраслей на рыночные отношения нефтепродукты стали продаваться через биржевые торги, частично отменены

принципы распределения фондов на ГСМ. Появилось много автозаправочных станций, принадлежащих малым и средним предприятиям, совместным предприятиям, частным предпринимателям. Конкуренция в сфере услуг АЗС приводит к реконструкции действующих АЗС, повышению уровня сервиса на более высокое качество.

В последние годы в различных городах и районах республики было построено множество АЗС с учётом современных требований. Все большее количество наших АЗС, как по дизайну, так и по применяемым техническим средствам и технологиям стало соответствовать мировым требованиям.

Пропускная способность сегодняшней сети АЗС в несколько раз выше уровня начала 90-х годов. Выросло количества высокопроизводительных топливораздаточных колонок (ТРК) и увеличилась скорость заправки автотранспорта. Кроме того, на современных АЗС и АЗК можно получить целый набор услуг (замена масла, мелкий ремонт, мойка, магазин, кафе и др.) Всё это стало возможным за счёт массового применения отечественных и зарубежных экологически чистых и безопасных средств и технологий.

Современные АЗС это не только являются частью инфраструктуры, обеспечивающей автотранспорт топливом или оказывают сервисные услуги им, но и являются ответственными структуры объектами со стороны экологической и пожарной безопасности. Чтобы обеспечить надёжность и безопасность на АЗС должны периодически проводится технические осмотры оборудования и анализ их состояния. Изучение этого вопроса показало, что на нефтебазах и АЗС имеются некоторые отклонение от норм эксплуатации и ремонта. Своевременная практика и текущий ремонт технологического оборудования, обеспечить бесперебойную работу системы в целом, повысить уровень экологической и пожарной безопасности.

Одной из причин снижения надёжности и сроков службы технологического оборудования является – коррозия металлических частей.

Самопроизвольное окисление металлов, уменьшающие долговечность изделий, называется коррозией (от позднелат. *corrosios* – разъедание).

Среда в которой металл подвергается коррозии, называется коррозионной, или агрессивной. При этом процессе образуются продукты коррозии: химические соединения, содержащий металл в окисленной форме.

Наряду с топливораздаточными колонками наиболее ответственными сооружениями АЗС являются и резервуары для хранения нефтепродуктов множество трубопроводов.

В процессе эксплуатации резервуары подвергаются коррозии как с наружной, так и с внутренней стороны. Снаружи резервуары и трубопроводы корродируют под действием атмосферной влаги и содержащиеся в воздухе частицы агрессивных веществ, а также под воздействием грунтовых вод. Наружные поверхности резервуаров могут быть защищены нанесением на предварительно подготовленную поверхность изоляционных покрытия в виде полимерных лент, битумно-резиновых или битумно-полимерных мастик. От почвенной коррозии днища резервуаров защищают гидроизоляционным слоем, а также используют протекторную защиту.

В настоящей диссертационной работе наряду с известными способами защиты от коррозии, предлагается применение ингибированных тонкослойных покрытий, в том числе разработанных на основе отходов. Применение подобных высокоэффективных материалов значительно увеличивает срок службы резервуаров, трубопроводов и их надёжность в процессе эксплуатации.

Актуальность темы :

Все более расширяющаяся сеть АЗС, составляя частью инфраструктуры на местах, становятся объектами пожарной и экологической безопасности из-за возможных утечек, проливов и испарений топлива.

Среди множества причин снижение надёжности работы АЗС и ухудшение экологической и пожарной безопасности является коррозия резервуаров и технологических трубопроводов. В связи с этим защита их от коррозии является актуальной задачей. Решение данной проблемы

непосредственно связано с сохранностью и всемерной экономии ГСМ и полностью отвечает мероприятиям по антикоррозионной программе Республики Узбекистан.

Цель диссертации: Подбор эффективных противокоррозионных материалов разработка технологии и режимов дополнительный противокоррозионной защиты технологического оборудования АЗС и нефтебаз. Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- изучить техническое состояние трубопроводов и резервуаров АЗС;
- разработать методику оценки технического состояния технологических трубопроводов и резервуаров АЗС;
- Изучить особенности коррозии резервуаров и технологических трубопроводов установленных подземным способом;
- Выбрать и предложить наиболее оптимальный защитный состав;
- Провести анализ экономической эффективности разработанных и рекомендуемых способов защиты от коррозии;

Научная новизна:

Впервые для защиты технологического оборудования АЗС исследованы ингибированные пленкообразующие составы, в том числе составы полученные на основе местных товарно-сырьевых ресурсов.

Впервые изучены подверженность коррозии технологического оборудования АЗС в условиях Республики Узбекистан.

С учетом обзора литературных источников и опираясь на теоретические и с представления о механизме материалов, подобраны компоненты нового состава «Азапат - Хим» из числа сырьевых отходов промышленности. Проведены испытания нового состава.

Практическая значимость:

Защита подземных частей технологических трубопроводов и резервуаров АЗС повысит их срок службы, сократит объем аварийных ремонтных работ, предотвратит возможность потер топлива из-за коррозионных разрушений.

Результаты исследований могут применяться на АЗС, нефтескладах и нефтебазах, независимо от их мест нахождения и ведомственной подчиненности.

Использование в составе ПИНС отходов промышленности снижает себестоимость продукции и даст экономический эффект 3,5 – 4,5 млн. сум с каждой тонны.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы доложены на республиканской научно-практической конференции 2009 в ТАДИ.

Опубликовано 3 статьи в трудах ТАДИ 2008., 2009 г.

На защиту выносятся:

Композиция нового антикоррозионного материала «Азамат - Хим». Представление о механизме защиты оборудования АЗС с помощью материала «Азамат - Хим». Результаты исследования нового противокоррозионного материала «Азамат - Хим».

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения 4 глав, 77 страниц, 7 таблиц, 2 схем 5 рисунков, общих выводов, списка использованных литературных источников.

МИРОВОЙ ФИНАНСОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ КРИЗИС, ПУТИ И МЕРЫ ПО ЕГО ПРЕОДОЛЕНИЮ В УСЛОВИЯХ УЗБЕКИСТАНА

Мировой финансовый кризис, воздействие его на экономику Узбекистана и факторы, предупредившие и смягчившие его последствия.

Принимающий все большие размеры мировой финансовый кризис не может не оказать воздействия на нашу страну.

Каждый из нас должен отдавать себе отчет в том, что Узбекистан сегодня — это составная часть мирового пространства и глобального финансово-экономического рынка.

Из-за сокращающегося спроса на мировом рынке снижаются цены на экспортируемую Узбекистаном продукцию, такую как драгоценные и цветные металлы, хлопок, уран, нефтепродукты, минеральные удобрения и другие. Это в свою очередь приводит к уменьшению экспортной выручки хозяйствующих субъектов и инвесторов, отражается на их прибыли и рентабельности. производства и в конечном итоге — на темпах роста и на наших макроэкономических показателях.

Для нейтрализации воздействия мирового финансового кризиса и преодоления его последствий у нас в стране есть все необходимые условия. За истекший период сформирован достаточно прочный фундамент экономического и финансового потенциала страны, созданы надежные механизмы управления финансово-банковской инфраструктурой.

Совсем недавно принят и сегодня реализуется Указ Президента Республики Узбекистан по оказанию дополнительной помощи банковским и финансовым структурам, поддержке деловой активности предприятий и компаний реального сектора экономики, повышению рентабельности производства и экспортных возможностей, выделению им в этих целях дополнительных налоговых льгот и преференций и реализации наряду с этим других крупномасштабных мер и проектов.

Исходя из этого, само собой разумеется, **что важнейшим нашим приоритетом в социально-экономическом развитии Узбекистана на 2009 год продолжит оставаться реализация принятой в стране антикризисной программы на 2009—2012 годы.**

У нас есть сегодня все основания заявить о том, что принятая нами модель перехода к социально ориентированной свободной рыночной экономике, базирующейся на известных пяти принципах, с каждым годом нашего продвижения вперед оправдывает свою правильность и состоятельность.

В первую очередь такие принципы, как деидеологизация, прагматичность экономической политики, выраженной как приоритет экономики над политикой, возложение роли главного реформатора на государство, обеспечение верховенства закона, проведение сильной социальной политики, поэтапность и постепенность в реализации реформ — все это, особенно в экстремальных условиях разразившегося мирового финансового и экономического кризиса, доказывает свою актуальность и жизненность.

Коротко остановимся на конкретных разделах — комплексах мероприятий Антикризисной программы, направленных на решение следующих ключевых задач.

В первую очередь, это дальнейшее ускоренное проведение модернизации, технического и технологического перевооружения предприятий, широкое внедрение современных гибких технологий. Это прежде всего касается базовых отраслей экономики, экспортоориентированных и локализуемых производств.

Ставится задача ускорения реализации принятых отраслевых программ модернизации, технического и технологического перевооружения производства, перехода на международные стандарты качества, что позволит обеспечить устойчивые позиции как на внешнем, так и на внутреннем рынках.

Во-вторых, реализация конкретных мер по поддержке предприятий-экспортеров в обеспечении их конкурентоспособности на внешних рынках в условиях резкого ухудшения текущей конъюнктуры, создание дополнительных стимулов для экспорта, в частности:

— выделение им льготных кредитов на пополнение оборотных средств сроком до 12 месяцев по ставке, не превышающей 70 процентов от ставки рефинансирования Центрального банка;

— продление до 2012 года освобождения от уплаты в бюджет всех видов налогов и сборов, кроме налога на добавленную стоимость, предприятий с иностранными инвестициями, специализирующихся на производстве готовой продукции;

— реструктуризация суммы просроченной и текущей задолженности по кредитам банков и списание пени по платежам в бюджет и предоставление других не менее важных льгот и преференций.

В-третьих, повышение конкурентоспособности предприятий за счет введения жесткого режима экономии, стимулирования снижения производственных затрат и себестоимости продукции. В 2008 году одобрены предложения хозяйствующих субъектов по реализации мер, направленных на снижение в текущем году себестоимости продукции не менее чем на 20 процентов в ведущих отраслях и сферах нашей экономики.

Предусмотрена разработка действенного механизма по стимулированию руководителей и ответственных лиц за достижение намеченных параметров по снижению себестоимости.

Наряду с этим в Антикризисной программе выработан механизм по ограничению в 2009 году повышения цен на все виды энергоносителей и основные виды коммунальных услуг не более чем на 6—8 процентов, с безусловным обеспечением рентабельности их производства.

В-четвертых, реализация мер по модернизации электроэнергетики, сокращению энергоемкости и внедрению эффективной системы энергосбережения. Дальнейшее повышение конкурентоспособности нашей эко-

номики, рост благосостояния населения во многом зависят от того, насколько бережно, экономно мы научимся использовать имеющиеся ресурсы и в первую очередь электро и энергоресурсы.

В-пятых, в условиях падающего спроса на мировом рынке ключевую роль в сохранении высоких темпов экономического роста играет поддержка отечественных производителей путем стимулирования спроса на внутреннем рынке. [1]

Исходя из вышеизложенного каждый гражданин нашей Республики должен отдавать себе отчет о серьезном финансово-экономическом положении и внести свой посильный вклад в реализацию антикризисной программы.

В связи с этим в моей диссертационной работе решаются проблемы улучшения сохранности качества и количества хранимых на нефтебазах и АЗС ГСМ, путем предотвращения коррозионных разрушений технологических трубопроводов и резервуаров. Для получения нового противокоррозионного материала использованы отходы промышленности и несложная технология переработки. Решение данной проблемы внесет определенный вклад в реализацию антикризисной финансово-экономической программы Узбекистана.

Глава I. Литературный обзор.

2.1 Состояние вопроса.

Для изготовления трубопроводов, резервуаров, насосов, арматуры, железнодорожных цистерн и другого оборудования, применяемого в системе транспорта и хранения нефти и газа, наиболее широко применяются углеродистые и низколегированные стали. Срок службы и надёжность работы этого оборудования во многом определяются степенью защиты его от постепенного самопроизвольного разрушения при взаимодействии с жидкими и газообразными веществами, окружающими металлические конструкции в воздухе, воде и под землей. Самопроизвольное окисление металлов, уменьшающее долговечность изделий, называется коррозией (от. позднелат. *corrosio* - разъедание). Среда, в которой металл подвергается коррозии, называется коррозионной или агрессивной. При этом процессе образуются продукты коррозии: химические соединения. Содержащие металл в окисленной форме. В тех случаях, когда окисление металла необходимо для осуществления какого-либо технологического процесса, термин "коррозия" употреблять не следует. Например, нельзя говорить о коррозии растворяемого анода в электролитической ванне, поскольку для того, чтобы протекал процесс электролиза, анод должен окисляться, посылая свои ионы в раствор. Но физико-химическая сущность изменений, происходящих с металлом во всех подобных случаях, одинакова: металл окисляется. По характеру взаимодействия металла со средой различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую. Химическая коррозия происходит по законам кинематики химических реакций металла с окружающей газообразной или жидкой среде. При этом продукты коррозии образуются непосредственно на всем участке поверхности металла,

находящемся в контакте с агрессивной средой. Химической коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их взаимодействии с сухими газами и жидкими не электролитами, происходящий по законам химических реакций. При взаимодействии металла с сухими газами (воздухом, газообразными продуктами горения топлива) при высоких температурах происходит газовая химическая коррозия. С химическим механизмом протекают следующие виды коррозионных процессов: [5]

Газовая коррозия - окисление металла кислородом или другим газом при высокой температуре и полном отсутствии жидкостной плёнки на поверхности металлического изделия (например, коррозия выхлопных коллекторов двигателей внутреннего сгорания, образование окаменения при нагреве и прокате металла).

- коррозия в неэлектролитах - разрушения металла в жидких и газообразных агрессивных средах, обладающих малой электропроводностью (например, коррозия стали в бензине, бензоле, при контакте с серой при температуре выше 200°C , коррозия внутренней поверхности трубопроводов и аппаратуры при перекачке высокосернистых сортов нефти).

Электрохимическая коррозия - это окисление металлов в электропроводных средах, сопровождающиеся образованиям электрического тока. Электрохимическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в результате электрохимического взаимодействия с жидким электролитом (жидкостью, обладающими электропроводностью). Такими электролитами могут быть вода, водные растворы кислот, щелочей, расплавленные соли, щелочи.

Причина электрохимической коррозии - пониженная термодинамическая устойчивость большинства металлов и их стремление переходить в ионное состояние. При этом взаимодействие металла с окружающей средой характеризуется анодными и катодными процессами, протекающими на различных участках поверхности металла. Продукты

коррозии образуется только на анодных участках. С электрохимическим механизмом протекают следующие виды коррозионных процессов:

- коррозия в электролитах
- коррозия металлов в жидких средах, проводящих электрический ток; в зависимости от вида электролита различают коррозию в морской или речной воде, растворах кислот, щелочей и солей (кислотная, щелочная и солевая виды коррозии);
- почвенная коррозия - коррозия подземных металлических сооружений под воздействием почвенного электролита;
- электрокоррозия - коррозия металлического подземного сооружения, вызванная проникновением на сооружение токов утечки с рельсов электрифицированного транспорта или других промышленных электроустановок и сооружений;
- атмосферная коррозия - коррозия металлов в атмосфере воздуха или среде любого влажного газа;
- биокоррозия - частный случай почвенной коррозии, протекающей под воздействием микроорганизмов, в результате жизнедеятельности которых образуются вещества, ускоряющие коррозионные процессы;
- контактная коррозия - коррозия, вызванная электрическим контактом двух металлов, имеющих различный электрохимический потенциал. Для основной массы металлов, эксплуатирующихся в атмосфере, морской и речной воде, а также в почве, характерна электрохимическая коррозия. Помимо перечисленных видов коррозии возможны также коррозия под напряжением - при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений в металле: [17]
- деловая коррозия - ускорение коррозионного разрушения металла электрометром в узких зазорах и щелях (в резьбовых и фланцевых соединениях);
- коррозионная эрозия - при одновременном воздействии коррозионной среды и трения;

коррозионная кавитация – при одновременном коррозионном и ударном воздействии окружающей среды (разрушение палаток гребных винтов на судах). Воздух коррозионных разрушений. Процесс коррозии начинается с поверхности металлического сооружения и распространяется в глубь него. При этом изменяется внешний вид металла: на его поверхности образуются углубления (язвы, пятка), заполненные продуктами коррозии. По характеру коррозионного разрушения металлов различают следующие виды коррозии: Сплошная - коррозия по всей поверхности металлической конструкции, находящейся под воздействием коррозионной среды;

Местная - коррозия на отдельных участках поверхности конструкции; Сплошная коррозия может быть равномерной - протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности металлической конструкции (например коррозия углеродистой стали в растворах серной стали), и неравномерной протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (например коррозия углеродистой стали в морской воде). [5]

Местная коррозия может быть следующих видов:

Пятнами - в виде отдельных пятен, диаметр которых больше глубины прокорродировавшего слоя металла;

Язвенная – в виде отдельных каверн, диаметр которых соответствует их глубине;

Точечная или питтинговая - в виде множества отдельных точек диаметром 0,1 -2 мм;

Под поверхностная - коррозия, распространяющаяся преимущественно под поверхностью металла и часто вызывающая вспугивание металла и его расслоение.

Структурно - избирательная - при которой разрушается главным образом только одна структурная составляющая сплава.

Сквозная - сквозное разрушение металла.

Межкристаллитная - распространяющаяся по границам кристаллов металла (этот вид коррозии, не меняя внешний вид поверхности металла, приводит к быстрой потере прочности);

Коррозионное растрескивание - образование коррозионных трещин вследствие коррозионной усталости металла и действия постоянных растягивающих напряжений. Язвенная и точечная виды коррозии особенно опасны для трубопроводов и резервуаров, так как они быстро могут привести к сквозному про ржавлению стенок, и следовательно, к аварии, поскольку около каверн и питтингов происходит концентрация местных напряжений.

[6]

2.2. Существующие методы защиты металлов от коррозии.

В связи с тем что коррозия - естественный процесс, обусловленный термодинамической нестойкостью металлов в эксплуатационных условиях, срок службы металлических изделий часто бывает относительно коротким. Продлить его можно в основном четырьмя способами, которые широко используются в практике: Изоляция поверхности металлических изделий от агрессивной среды; Воздействие на окружающую среду с целью снижения ее агрессивности; Поддержание такого энергетического состояния металла, при котором окисление его термодинамически невозможно или заторможено. Первый способ носит название пассивной защиты. К нему относятся следующие методы:

1. Нанесение на поверхность металла слоя химически инертного относительно металла и агрессивной среды вещества с высоким диэлектрическими свойствами. Этот метод является наиболее распространенным. Он предполагает использование различного рода мастик, красок, лаков, эмалей и пластмасс, жидких в момент нанесения, а затем образующих твердую пленку, которая обладает прочным сцеплением (адгезией) с поверхностью металла.

2. Обработка изделий специальными окислителями, результате которой на поверхности металла образуется слой малорастворимых продуктов коррозии. Примером может служить образование нерастворимых фосфатов на поверхности стальных изделий (фосфотирование) или окиси алюминия на изделиях и алюминиевых сплавах.

3. Нанесение на изделия из малостойкого металла тонкого слоя другого металла, обладающего меньшей скоростью коррозии в данной среде, (оцинкование, хромирование или никемерование стальных изделий).

4. Обработка металлических изделий растворами окислителей (пассиваторов) для перевода поверхностного слоя металла из активно-пассивного, при котором резко уменьшается переход ионов металла в раствор и тем самым снижается интенсивность коррозионного процесса. Вторым способом защиты - введение в металл компонентов, повышающих его коррозионную стойкость в данных условиях, или удаление вредных примесей, ускоряющих коррозию. Он применяется на стадии изготовления металла, а также при термической и механической обработке металлических изделий. Таким путем получены многочисленные коррозионно-стойкие сплавы, такие как нержавеющая сталь, легированная хромом и никелем. Третий способ предусматривает дезактивационную обработку агрессивной среды путем введения ингибиторов (замедлителей) коррозии. Действие ингибиторов сводится в основном к адсорбции на поверхности металла молекул или ионов ингибитора, тормозящих коррозию. К этому способу можно отнести и удаление агрессивных компонентов из состава коррозионной среды (деаэрация водных растворов, очистка воздуха от примесей и осушка его). Обработка коррозионной среды различными ядохимикатами достигает значительное снижение интенсивности деятельности микроорганизмов, что уменьшает опасность биокоррозии металлов. При борьбе с подземной коррозией осуществляется обработка агрессивного грунта с целью его гидрофобизации (неслягиваемости водой), нейтрализации и частичной замены на менее агрессивный грунт или специальную засыпку. Последнее мероприятие может быть квалифицировано также как изоляция металла от прямого воздействия среды. Четвертый способ носит название активной защиты. К нему относятся следующие методы.

1. Постоянная катодная поляризация изделия, эксплуатирующегося в среде с достаточно большой электропроводностью. Такая поляризация, осуществляемая от внешнего источника электрической энергии, носит название катодной защиты. В некоторых случаях катодная поляризация

может осуществляться не постоянно, а периодически, что дает ощутимый экономический эффект. При катодной защите изделию сообщается настолько отрицательный электрический потенциал, что окисление металла становится термодинамическим невозможным.

2. Катодная поляризация, вызванная электрическим контактом изделия с металлом, обладающим более отрицательным электродным потенциалом, например стального изделия с магниевой отливкой. Более электроотрицательный металл в среде с достаточно высокой электропроводностью подвергается окислению, а следовательно разрушается.

Его следует периодически заменять. Такой металл называется протектором, а метод - протекторной защитой. [5]

1.3 Характеристика технологических оборудований АЗС

К основному перечню технологического оборудования относится:

- оборудование для хранения нефтепродуктов на АЗС;
- оборудование для выдачи топлива и масел потребителям;
- оборудование для управления колонками и автоматизации технологических процессов;
- оборудование для количественного и качественного учета нефтепродуктов;
- : - вспомогательное оборудование;
- оборудование для технического обслуживания и ремонта автомобилей;
- оборудование для очистки ливневых и бытовых стоков;
- оборудование для экологической и пожарной безопасности АЗС.

Для эффективной работы АЗС необходима современная технологическая система приема, хранения и отпуска топлива, удовлетворяющая требованиям экологических служб и требованиям пожарной безопасности.

Привезенное топливо из АЦ через гибкий шланг поступает на входной фильтр топлива с огнепреградителем. Входной фильтр очищает топливо от окалины и грязи. Это первая ступень грубой очистки топлива. Огнепреградитель исключает возможное попадание искры и пламени в резервуар. Шланг присоединяется к фильтру с помощью быстросъемной муфты, которая обеспечивает незамедлительное разъединение в случае необходимости.

Так как большинство аварийных ситуаций может возникнуть во время слива топлива из АЦ в резервуар, то для быстрого автоматического прекращения слива применяют электромагнитный клапан (ЭМК). ЭМК независимо от оператора АЗС перекрывает трубопровод линии наполнения и не дает развиваться аварийной ситуации.

Второй конец сливного трубопровода опускается в резервуар на 100-120 мм ниже всасывающего обратного клапана, то есть он постоянно находится

в мертвом остатке, чем создается гидравлический затвор в сливном трубопроводе.

Всасывающий трубопровод изготавливается из газовых труб диаметром 1/2". На конце, опущенном в резервуар, монтируется всасывающий клапан. Расстояние от нижней части клапана до дна резервуара должно быть 120 - 200 мм. Это позволяет забирать из резервуара чистый нефтепродукт. Всасывающий клапан обеспечивает невозможность перетекания топлива из всасывающего трубопровода в резервуар после прекращения работы насоса.

При сливе топлива в резервуар пары топлива из резервуара интенсивно вытесняются в атмосферу. Чтобы этого не происходило, применяют систему рециркуляции паров топлива, которая обеспечивает возврат паров топлива из резервуара через трубопровод, быстросъемную муфту и гибкий специальный шланг в герметичную горловину АЦ. Движение паров топлива обуславливается, с одной стороны, разрежением в АЦ при вытекании из нее топлива и, с другой стороны, давлением в резервуаре при его наполнении.

Топливо из резервуара поступает в ТРК через фильтр тонкой очистки от взвешенных частиц и ржавчины со стенок резервуаров. Это вторая ступень очистки топлива. Третьей, последней ступенью очистки топлива являются фильтры, встроенные в ТРК.

Во время заполнения бензобака потребителя пары топлива вытесняются в атмосферу. Чтобы этого не происходило, применяют вторичную систему рециркуляции паров топлива, которая обеспечивает возврат паров топлива из бензобака потребителя через специальный раздаточный шланг, ТРК и специальный трубопровод в резервуар. Движение паров топлива обуславливается, с одной стороны, разрежением в резервуаре при постоянном отпуске топлива и, с другой стороны, работой парового насоса, дополнительно устанавливаемого в ТРК - для максимального отсоса паров, выходящих из бензобака, применяется специальная насадка по раздаточному крану.

При больших суточных перепадах наружной температуры давление в резервуаре может подняться или опуститься ниже атмосферного. То же самое может произойти, если температура привезенного топлива сильно отличается от температуры в резервуаре. Чтобы не допустить больших колебаний давления, которые могут привести к деформации резервуара или к отказу работы ТРК, применяется дыхательный клапан с огнепреградителем, который подсоединяется к резервуару трубопроводом деаэрации. В случае повышения давления в резервуаре через него выпускается излишек паров топлива. Огнепреградитель исключает возможное попадание искры или пламени в резервуар. При разрежении через дыхательный клапан в резервуар поступает атмосферный воздух. Для слежения за давлением в резервуаре применяется мановакуумметр, который может выдавать сигналы "давление" или "разрежение" в случае закупорки системы деаэрации; для ликвидации закупорки необходимо продуть сжатым азотом дыхательный клапан и трубопровод деаэрации, перекрыв на нем шаровой кран, ведущий в резервуар.

Атмосферный воздух, поступающий в резервуар через дыхательный клапан, всегда содержит какой-то процент влаги. Она конденсируется и скапливается на дне резервуара, так как вода тяжелее топлива, в виде подтоварной воды. Вода поступает также и во время слива топлива, которое тоже содержит какой-то процент воды. Для удаления воды предусмотрена труба, заглушённая фланцем. Периодически, по мере накопления подтоварной воды, ее для утилизации через эту трубу насосом откачивают в тару.

Самым главным фактором при сливе и хранении топлива является уровень топлива в резервуаре. Традиционно применяют метро шток для измерения уровня топлива и воды, который представляет собой длинную металлическую линейку. При измерении уровня открывают герметически закрытый направляющий трубопровод для метроштока и опускают туда метрошток.

Направляющий трубопровод (замерная, зондовая труба) обеспечивает вертикальное направление метроштоку. Для более точного замера на части трубы, находящейся в резервуаре, сверлятся отверстия диаметром 8-10 мм на расстоянии друг от друга 2 см. Направляющий трубопровод обтягивается латунной сеткой и закрывается крышкой.

Для автоматического постоянного измерения уровня и наличия подтоварной воды применяются датчики уровнемера которые измеряют еще температуру топлива и выдают сигналы системы.

Совместно с этим уровнемером или вместо него применяются датчики предельного уровня, которые выдают сигналы достижения заранее заданных двух-трех уровней. Наиболее важны сигналы уровня 90% и 95% заполнения резервуара топливом.

Применение резервуара для хранения топлива с двойными стенками позволяет удовлетворять строгим экологическим нормам. Чтобы незамедлительно обнаружить нарушение целостности стенок резервуара и, тем самым, утечку топлива в грунт, закачивают под давлением азот в межстеночное пространство. В случае разгерметизации происходит падение давления азота, определяемое мановакууметром. Этот мановакууметр входит в систему контроля герметичности резервуара, которая выдает сигнал разгерметизации.

При эксплуатации технологического оборудования в технологических колодцах резервуаров возможны утечки топлива и паров топлива, которые могут создать взрывоопасную паровоздушную смесь. Для постоянного слежения за появлением паров топлива в технологических колодцах применяется датчик газоанализатора, который посылает сигнал наличия паров топлива. Газоанализатор по этому сигналу определяет концентрацию паров топлива в замкнутом пространстве.

Сигналы от всех устройств и датчиков подаются на блок контроля и управления (БКУ), который в свою очередь выдает световые и звуковые сигналы на лицевую панель операторам АЗС о состоянии технологического

оборудования и автоматически выключает ЭМК при аварийных ситуациях. На стойке БКУ размещаются Уровнемер "Струна-М" и газоанализатор "Сигма-1", которые работают совместно с БКУ. С помощью кнопок на лицевой панели БКУ оператор может дистанционно включать и выключать ЭМК, выдавая сигнал "открыть клапан". Когда ЭМК открыт, он возвращает БКУ сигнал "клапан открыт",

Таким образом, БКУ позволяет избежать следующих аварийных ситуаций:

- переполнение резервуаров при сливе топлива;
- обратное фонтанирование топлива при засорении дыхательного клапана во время слива;
- утечку топлива в грунт при нарушении целостности стенок резервуаров;
- накопление паров бензина до взрывоопасной концентрации в технологических колодцах резервуаров. [39]

Оборудование для хранения автомобильного топлива на АЗС

Резервуары для хранения нефтепродуктов являются основными и наиболее ответственными аппаратами АЗС. Они классифицируются по материалам изготовления, по форме и конструкции, установке по отношению к земле, виду хранимого нефтепродукта.

Наибольшее распространение на АЗС получили резервуары мало" емкости (от 5 до 75 м³), изготовленные из стали в соответствии с техническими требованиями. Резервуары рассчитываются на внутреннее избыточное давление 0,04 - 0,07 МПа.

После изготовления резервуары испытываются на герметичность избыточным давлением воздуха равным 0,025 МПа в течение 30 минут или на прочность гидравлическим давлением равным 1,25 Р_{раб} течение 3 минут. На заводах изготовителях согласно техническим требованиям резервуары могут подвергаться радиационным или акустическим видам контроля.

Рис. 1.



Рис. 2.



По своей форме и конструкции резервуары делятся на цилиндрические вертикальные цилиндрические горизонтальные и специальных конструкций (прямо-угольной формы, чемоданного типа и сфероидальные). Горизонтальные резервуары обычно выполняются со сферическими днищами. Резервуары вертикальной конструкции изготавливаются с одной горловиной, а горизонтальные могут иметь две горловины (на одной монтируется технологическая обвязка резервуара и универсальная шахта съемной конструкции, другая используется в качестве инспекционного люка-лаза).

По отношению к поверхности земли резервуары подразделяются на наземные, полуподземные и подземные.

Наземными резервуарами называются такие резервуары, днище которых расположено на поверхности грунта или выше него; полу подземными - резервуары, частично заглубленные в грунт, причем наивысший уровень нефтепродукта в них может возвышаться над поверхностью земли не более чем на 2 м; подземными — резервуары, наивысший уровень нефтепродукта в которых находится не менее чем на 0,2 м ниже планировочной отметки территории АЗС.

Резервуары могут быть однокамерными и многокамерными. Наличие нескольких камер в резервуаре позволяет осуществлять хранение и выдачу нескольких видов топлива одновременно.

стационарно установленных датчиков или же путем непрерывного наблюдения за сохранением массового баланса топлива в технологической системе с использованием автоматизированной системы количественного учета топлива при его приеме, хранении и выдаче.

Контроль герметичности межстенного пространства двустенных резервуаров может быть также периодическим и постоянным.

Периодический контроль можно проводить посредством пневматических испытаний избыточным давлением инертного газа в указанном пространстве, включая в конструкцию технологической системы предохранительный клапан,

или же путем периодического контроля уровня жидкости, которой заполняется межстенное пространство.

Постоянный контроль герметичности межстенного пространства двустенных резервуаров производится путем непрерывного автоматического контроля уровня жидкости в межстенном пространстве с помощью соответствующего датчика-сигнализатора уровня жидкости в расширительном бачке или же путем непрерывного автоматического контроля избыточного давления инертного газа в межстенном пространстве резервуара с помощью соответствующего датчика—сигнализатора давления.

При разгерметизации системы срабатывает световая и звуковая сигнализация и автоматически прекращается наполнение резервуара.

Для каждой камеры многокамерного резервуара должны выполняться требования, предусматриваемые для однокамерного резервуара. Одновременное хранение бензина и дизельного топлива в различных камерах одного резервуара допускается только в двустенных резервуарах, в которых камеры для бензина и дизельного топлива разделены двумя перегородками и обеспечен контроль герметичности межперегородочного пространства.

После завершения работ по антикоррозионной защите поверхностей оформляется акт приемки резервуара в эксплуатацию, к которому прилагается паспорт на применяемые материалы. Дату завершения работ по антикоррозионной защите поверхностей записывают в паспорте на резервуар. [40]

Таблица 1.

Техническая характеристика горизонтальных цилиндрических резервуаров для хранения нефтепродуктов на АЗС

Наименование Резервуара (модель)	Номинальная Вместимость, м ³	Количество стенок	Количество камер	Габариты, мм			Допустимое избыточное внутреннее давление МПа (кгс/см ²)	Масса Кг	Завод изготовитель
				длин,	1	тол щ			
ЛЫГ (автозаправочные Блочные резервуары)	10	2	1	2480	2512	6	до 0,07(0,7) до 0,07(0,7) до 0,07(0,7) до 0,07(0,7)	1420	Партнер АЗС, г.Москва
	15	2	1	6226	2512	6		2125	
	25	2	1	5550	2512	6		3538	
	30	2	1	6556	2512	6		4260	
50	2	1	10613	2512	6	7100			
РЦГ-20М	20	2	1	4142		6;8		8290	Гагаринский Машиностроительный завод, г. И а: арчи Смоленской обл.
РЦГ-25М	25	2	1	5182		6;8		8500	
РЦГ-30М	30	2	1	6180		6;8		8800	
РЦГО-20	20	1	1	4100	2512	6		3200	
РЦГО-25	25	1	1	5100	2512	6		3550	
РЦГО-30	30	1	1	6130	2512	6		4000	
РЦГО-50	50	1	1	7600	2912	6		5500	
РЦГО-75	70	1	1						

Продолжение
таблицы 1.

Наименование Резервуара (модель)	Номинальная Вместимость, м ³	Количество стенок	Количество камер	Габариты, мм			Допустимое избыточное внутреннее давление МПа (кгс/см)	Масса кг	Завод изготовитель, км*
				длин.	с Е диам	а тол щ			
	15	1	2	3520	2500	6;10		2120	ЗАО «Спецмонтажконстр» г.Хамки Моек обл.
	20	1	1	4500	2500	6;10		2573,3801	
	25	1	2	5000	2500	6;10		3098,4693	
	30	1	2	6220	2500	6;10		3696,5565	
	40	1	1	8700	2500	6;10		4505,6888	
	50	1	1	10700	2500	6;10		5313,8253	
	15	2	1,2	3700	2500	6		4263	
	20	2	1,2	4760	2500	6		5292	
	25	2	1,2	5830	2500	6		6489	
	30	2	1,2	6900	2500	6		7140	
40	2	1,2	9050	2500	6	4505			
50	2	1,2	11200	2500	6	5313			
1ГД-15	15	2	1	5400		4,6	3800	ООО «СТРОЙ ИНВЕСТСЕРВИС» г.Москва.	
РГД-20	20	2	1	5700		4,6			4200
РГД-25	25	2	1	9056		4,6			4500
РГД-30	30	2	1	6880		4,6			5500
РГД-30-1	10+20	2	1,2	6940		4,6			6000
РГД-50	50	2	1	11460		4,6			9000
РГД-50-1	20+30	2	1,2	11490		4,6			9500

Рис. 3.



Рис. 4.



ГЛАВА II. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Защита от коррозии с помощью ингибированных составов

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы относятся к так называемым смываемым покрытиям, т.е. покрытиям, удаляемым нефтяными растворителями.

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы можно классифицировать по областям применения и по способам нанесения. Такая классификация, предложенная авторами, составлена на основе рекомендаций РС 4456-74 по стандартизации консервационных средств и покрытий, а также «Единой система защиты от коррозии и старения» (ГОСТ 9.103-78, ГОСТ 9.028-80, ГОСТ 9.014-78). По областям применения ПИНС: С-нанесение из горючих органических растворителей. Т-то же, негорючих, хлор-, или фторорганических растворителей; d-нанесение в виде коллоидных водных растворов или эмульсий, (водоэмульсионные ПИНС), h-то же, в виде аэрозолей [23-33].

Группа Д-1. Продукты этой группы предназначены для длительной (Д) наружной консервации металлоизделий, хранящихся на открытых площадках, для защиты стационарных крупногабаритных металлоконструкций, автотракторной, сельскохозяйственной и общей техники, трубопроводов, оборудования заводов и пр. Продукты с шифром «шасси» предназначены для дополнительной (временной) защиты подкузовной части легковых автомобилей, на заводах-изготовителях, на станциях технического обслуживания, автомобилей, находящихся в индивидуальном пользовании, а также для защиты наружных поверхностей грузовых автомобилей, днищ автобусов, сельскохозяйственной техники, строительных и дорожных машин, подъемных кранов.

В качестве основных загустителей в продуктах группы Д-1 используют битумно-каучуковые, битумно-полимерно-восковые, полимерные или

полимерно-восковые композиции с включением наполнителей (бентонит, силикагель, технический углерод, асбест, микрокальцит, пигменты в виде порошков или оксидов металлов и пр.), маслорастворимых ингибиторов коррозии и органических растворителей (уайт-спирит, бензин, ксилолы, смешанные растворители подробного типа).

Продукты группы Д-1 образуют на металле твердые (блестящие) или полутвердые пленки значительной толщины (до 500 мкм), обладающие высокими защитными свойствами и хорошей абразиво и атмосферостойкостью. К продуктам Д-1 относятся отечественные ПИНС следующих марок: НГ-216А, НГ-222А, Шасси –Универсал и НГМ – шасси.

Группа Д-2. Эти продукты имеют более широкую область применения, чем составы группы Д-1. Их широко используют при хранении, транспортировании, периодической и постоянной эксплуатации практических всех видов металлоизделий. Продукты этой группы образуют на металле более тонкие пленки, чем продукты группы Д-1.

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы групп Д-1 и Д-2 часто содержат одинаковую композицию активного вещества («сухого остатка») и различаются только содержанием (иногда и качеством) растворителей. Так обстоит дело с продуктами НГ-216А, НГ-222А, (Д-1-С) и НГ-216Б, НГ-222Б, (Д-2-С) [39-49]. Продукты группы Д-2 могут содержать самые разнообразные композиции загустителей, пластификаторов, наполнителей, ингибиторов коррозии и растворителей и наноситься соответственно не только из горячих углеводородных (С), но и из негорячих, хлорорганических (Т), водных (d) сред или из аэрозольных упаковок (h).

Группа МЛ-1. Продукты этой группы предназначены для защиты скрытых и труднодоступных внутренних поверхностей металлоизделий, прежде всего скрытых поверхностей автомобильной техники: лонжеронов, порогов, стоек, внутренних поверхностей дверей, фар и т. Д. Название марки

продуктов происходит от названия временной, периодически возобновляемой защиты скрытых поверхностей автомобилей путем воздушного или безвоздушного распыления ПИНС – метода «МЛ», предложенного шведской автомобильной ассоциацией Motormännens Rykosferbund. Многие продукты, предназначенные для этих целей, за рубежом также имеют шифр «МЛ» - Nectyl ML, Dinitrol ML и др.

Помимо защиты легковых автомобилей составы группы МЛ-1 принимают для защиты скрытых поверхностей грузовых автомобилей, автобусов, железнодорожных вагонов, сельскохозяйственной техники, скрытых профилей самолетов, где может скапливаться агрессивный электролит (нижняя часть корпуса), труднодоступных элементов мостов, эстакад, строительных конструкции для борьбы со щелевой коррозией и пр.

В состав продуктов, как правило, выходят сложные мыльнополимерно-восковые (петролатумные) композиции с большим содержанием маслорастворимых ингибиторов коррозии и других ПАВ и углеводородные растворители, обеспечивающие высокие водовтесняющие, проникающие и пропитывающие свойства ПИНС этой группы. Продукты образуют на металле эластичные, восковые или мазеобразные мягкие пленки.

Группа «З». Эти продукты предназначены для защиты запасных частей, полуфабрикатов при межоперационном хранении, металлического листа, проката, станков, инструмента, средних и мелких металлоизделий. Они образуют на металле мягкие консистентные, полужидкие или жидкие масляные пленки. «Сухой остаток» этих продуктов представляет собой пластичные или полужидкие смазки, загущенные или незагущенные минеральные и синтетические масла. В состав продуктов, помимо масел, выходят мыльные, полимерные или мыльно-полимерно-восковые загустители, значительное количество маслорастворимых ингибиторов коррозии и других присадок. Рабоче-консервационные составы этой группы иногда применяют для защиты от коррозии и эксплуатации точных и особо

точных изделий: приборов, средств связи, прецизионных пар трения, например топливной аппаратуры, электроаппаратуры, электромашины пр.

Использование ингибированных тонкопленочных покрытий весьма эффективно для продукции отечественного машиностроения, направляемой на экспорт, особенно в страны с влажным морским и тропическим климатом. Помимо эффективной защиты продукты такого типа не портят внешнего вида изделий и не требуют затрат на их удаление. Смываемые ингибированные покрытия в соответствии с ГОСТ 9.103-78 получили название – пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНСы) [13]. Силы адгезии ПИНСов к металлу пресыщают силы когезии в них ($E_4 > E_5 >> 0$ – см. рис. 19). При этом абсолютное значение адгезионно – когезионных сил у многих ПИНСов примерно такое же, как и у снимаемых ингибированных покрытий. Это обстоятельство обеспечивает высокую защитную эффективность ПИНСов в тонкой планке. Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы образуют прочные адсорбционно-хемосорбционные слои ($E_2 > E_3 >> 0$ – см. рис. 19) со значительным общим поляризационным сопротивлением (до 2 Мом) при толщине пленки до 0,1 мм. При этом обеспечивается высокая водостойкость, хорошая абразивоустойчивость, быстрое действие и эффективное водовытеснение. Композиции смываемых покрытий исключают полимерные смолы, парафины, воски, петролатумы, битумы, минеральные масла, водо и маслорастворимые ингибиторы коррозии и растворители. Состав каждого покрытия зависит от условий его применения и требований к его эксплуатационным свойствам.

Наличие в составе ПИНСов растворителей (углеводородных, хлорорганических или воды), специально подобранных загустителей и значительного количества маслорастворимых ингибиторов коррозии обеспечивает им следующие преимущества перед другими традиционными защитными материалами:

легкость нанесения методом воздушного или безвоздушного распыления (пневматизации), погружением, кистью, поливом и т. п.;

высокие защитные свойства в тонкой пленке (при толщине пленки 20-50 мкм ПИНСы на один-два порядка эффективнее ингибированных масел и пластичных смазок, при толщине 100-200 мкм обеспечивают лучшую защиту, чем пластичные смазки при толщине до 5 мм);

проникновение в микрозазоры, микротрещины, микродефекты металла, эффективность в условиях контактной коррозии, питтинговой и щелевой коррозии, коррозионно-механического растрескивания и усталости, фреттинг-коррозии, коррозии при трении в машинах и механизмах;

возможность использования для внутренней консервации, способны вытеснять воду с поверхности металла, не требуют расконсервации;

высокую абразивоустойчивость, атмосфероустойчивость отдельных видов ПИНСов, которые приближаются к специальным мастикам и лакокрасочным покрытиям и намного превосходят пластичные смазки;

удобства использования ПИНСов в аэрозольных упаковках;

возможность введения в состав ПИНСов большого количества маслорастворимых ПАВ (до 50-70%) поверхностного и объемного действия;

высокую эффективность некоторых ПИНСов в качестве вторичной защиты поврежденных поверхностей лакокрасочных материалов, битумных и восковых покрытий и пр.

совместное нанесение изоляционных и активных ПИНСов открывает новые перспективы в значительном повышении гарантийных сроков защиты металлоизделий. [8]

Глава III. Методы исследования антикоррозионных материалов

Коррозионные испытания проводятся для определения: скорости и типа коррозии металлов и сплавов, эффективности защитных покрытий, смазок, ингибиторов и других средств защиты от коррозии. Различают эксплуатационные, натурные и лабораторные методы испытаний. При эксплуатационных испытаниях наблюдают за поведением реальных машин, агрегатов или деталей во время работы. Эти испытания длительны и, как правило, дополняются лабораторными определениями характера и глубины коррозионных поражений. Натурные испытания проводят в естественных средах (атмосфера, почва, морская или речная вода) на специальных коррозионных станциях, расположенных в различных климатических зонах. Коррозионные станции представляют собой наземные огороженные площадки, на которых размещают стенды с образцами; морские - обычно плавающие понтоны с рамами для крепления образцов; почвенные - площадки, где образцы закапывают в грунт. Лабораторные испытания проводят в искусственно создаваемых и контролируемых условиях. Их преимущество - возможность строгого контроля отдельных факторов, относящихся как к металлу, так и к среде, а также относительная дешевизна.

Лабораторные методы исследования:

Для определения противокоррозионных свойств рабочих и рабоче-консервационных смазочных материалов, а также для оценки защитных свойств рабоче-консервационных смазочных материалов, как в нашей республике так и за рубежом разработан комплекс лабораторных методов.

Характерной и отличительной особенностью определения противокоррозионных свойств от защитных свойств смазочных материалов являются:

- Контакт металла с объемом смазочного материала, когда количество водного электролита существенно ниже количества смазочного материала;
- Повышенная температура от 80 до 250 С;
- Наличие механического фактора (трения), (последнее не является обязательным)

Защитные свойства смазочных материалов в отличие от противокоррозионных свойств проявляются не в том, как сам продукт взаимодействует с металлом, а то как он защищает металл от внешних агрессивных факторов в системе электролит - масло - металл. Эти различия и учитываются при оценке их противокоррозионных и защитных свойств, смазочных материалов.

Разнообразие условий, в которых смазочному материалу приходится защищать металл от коррозии (смазочные материалы применяют для защиты от коррозии в жидких средах (нейтральных, кислых и щелочных), а в последнее время и в газовых) , предопределяет использование различных методов оценки защитной способности смазочного материала и его противокоррозионных свойств. При выборе методов оценки защитных и противокоррозионных свойств смазочных материалов необходимо учитывать условия эксплуатации изделий и механизм коррозионного процесса, протекающего в этих

условиях. Определение защитных свойств смазочных материалов лабораторными методами проводят при усилении действия того или иного фактора, определяющего скорость атмосферной коррозии. Другими словами создаются условия вызывающие быстрое коррозионное разрушение вследствие увеличения агрессивности среды. Обычно это достигается тем, что образцы металлов, покрытые тонким слоем исследуемого смазочного материала выдерживают в определенных условиях. Основные среды для лабораторных корро-

зионных испытаний - электролиты, влажная атмосфера, содержащая или не содержащая коррозионноактивные вещества (№01 , 5O_2 , CO_2 и т.п.), без конденсации или с периодической конденсацией влаги на поверхности образцов; газовые среды с повышенной температурой; почвы, нефтепродукты, расплавленные соли, жидкие металлы. Необходимым условием ускоренных лабораторных испытаний противокоррозионных свойств смазочных материалов является обеспечение постоянной скорости конденсации влаги на поверхности образца. Это связано с тем, что на характер коррозионного процесса большое влияние будет оказывать смачивающее действие конденсата, особенно при вертикальном расположении образцов.

Для оценки защитных свойств масел, смазок и нефтяных тонкопленочных покрытий утвержден ГОСТ 9.054-90 «Единая система от коррозии и старения. Материалы консервационные: масла, смазки и нефтяные ингибированные тонкопленочные покрытия. Методы ускоренных испытаний».

ГОСТ устанавливает пять методов оценки эффективности защитных свойств смазочных материалов, применяемых:

- при повышенных относительной влажности воздуха и температуры;
- при повышенных относительной влажности воздуха и температуры и при содержании в воздухе сернистого газа;
- в атмосфере солевого тумана;
- в условиях образования агрессивного электролита;
- в условиях контакта с морской водой.

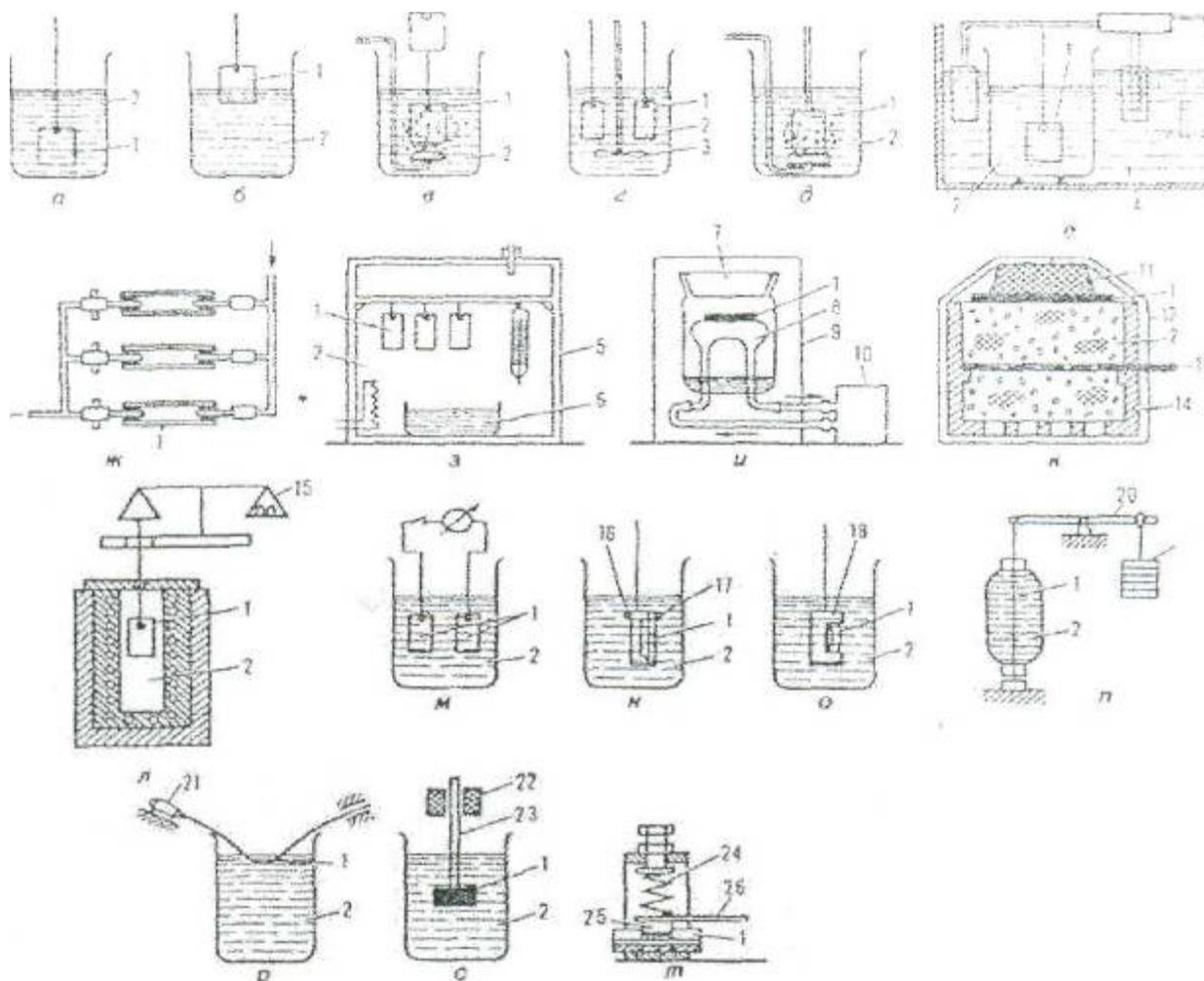
Краткая характеристика условий проведения ускоренных испытаний защитных свойств смазочных материалов стандартными методами представлена в таблице:

Таблица 2.

№	Метод и аппаратура	Условия проведения испытаний
1	<p>При повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха: - без конденсации</p> <p>- с периодической конденсацией влаги на образцах</p> <p>- с постоянной конденсацией влаги на образцах – термовлагокамеры (например гидростат Г-4)</p>	<p>Температура 40^oC и относительная влажность 95% Испытания циклические: металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, выдерживают 7 ч. при температуре 40^oC и относительной влажности 95% и 17 ч. естественное охлаждение до температуры 20^oC</p> <p>Температура 49 C и относительная влажность 100% Продолжительность испытаний устанавливается нормативно-технической документацией на консервационный материал.</p>
2	<p>При повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха и воздействии сернистого ангидрида с периодической конденсацией влаги на образцах</p>	<p>Испытания циклические: металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, подвергают воздействию сернистого ангидрида в концентрации 0,015% при температуре 40^oC и относительной влажности воздуха 95% в течение 7 ч. и 17 ч. естественное охлаждение до температуры 20^oC</p>
3	<p>При воздействии соляного тумана</p>	<p>Металлические пластинки покрытые смазочным материалом, подвергают воздействию 5%-ного раствора хлористого натрия при температуре 35^oC</p>
4	<p>При постоянном погружении в электролит</p>	<p>Металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, выдерживают не менее 20 ч. при комнатной температуре в электролите следующего состава: - магний хлористый - 11 г/л - кальций хлористый - 1,2г/л – натрий сернокислый - 4,0г/л – натрий хлористый - 25г/л</p>

Схематическое изображение методов лабораторных коррозионных испытаний (рис 1) : при полном погружении образца в электролит (а), частичном погружении (б), периодическом погружении (в), с размешиванием (г), с аэрацией (д), при термостатировании (е), в движущемся электролите (ж), во влажной атмосфере (з). во влажной атмосфере с периодической конденсацией (и), в почве (к), в газовой среде с повышенной температурой (л), на контактную коррозию (м), на щелевую коррозию (н), на коррозию под напряжением с постоянной деформацией и постоянной нагрузкой (о и п соотв.), на коррозионную усталость (р). на кавитацию (с), на коррозию при трении или фреттинг-коррозию (т), 1 образец; 2 - коррозионная среда; 3 - мешалка; 4 - термосгати-рующая жидкость; 5 - камера; 6 - сосуд с водой; 7 - крышка; 8 - полая подставка с циркулирующей охлаждающей водой; 9 - термостат; 10 - термостат для подвода охлаждающей воды: 11 и 12 - резиновые пробка и лента; 13 -перфорированный катод; 14 - плексигласовый цилиндр с отверстиями в дне; 15 -весы;16 - плексигласовая накладка для создания щели; 17 - винт; 18 - скоба из изолирующего материала; 19 - груз; 20 - рычаг; 21 - двигатель; 22 - маг-нитострикционный вибратор с сердечником 23; 24 - пружина; 25 - неподвижный образец; 26 - шатун к кривошипу.

Рис. 5: Схематическое изображение методов лабораторных коррозионных испытаний



При коррозионных испытаниях изменение скорости коррозии определяют по следующим признакам: потеря или увеличение массы образца; количество выделившегося водорода или поглощенного кислорода; время до появления первого коррозионного очага; количество появившихся очагов коррозии за период испытания; изменение электрического сопротивления образца; количество металла, перешедшего в раствор; изменение механических свойств материала после коррозии (предела прочности и относительного удлинения); изменение отражательной способности поверхности образца.

Помимо стандартных методов исследования защитных свойств смазывающих материалов используют другие камеры и стенды: дождевую камеру; камеру озонирования, где создают высокие концентрации озона, высокую влажность, а металлические пластины на электродах находятся под напряжением.

Испытания по этим методам проводили на пластинках размером *мм* из стали С-45. Пластинки подготавливались обычным методом.

Защитный материал наносили при комнатной температуре. Отмечали время до начала коррозии.

Метод испытания в гидростате Г-4 предназначается для ускоренных испытаний защитных свойств смазок и ингибиторов в условиях перепада температур от $50 + 5^{\circ}\text{C}$ до $20 + 5^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 95—100%. Метод имитирует условия эксплуатации в тропическом климате, В камеру устанавливают восемь кассет для размещения пластинок, покрытых испытуемым защитным материалом. Цикл испытаний в гидростате Г-4 следующий: в течение 7 ч поддерживается температура воздуха $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и относительная влажность 95 - 100%, остальное время суток — естественное охлаждение до $+20^{\circ}\text{C}$ с целью конденсации влаги. В гидростате смонтирован вентилятор, обеспечивающий при работе циркуляцию воздуха по всей камере.

Метод испытания в электролите заключается в том, что пластинки, покрытые испытуемым материалом, подвешивают на стеклянных крючках в стакане с 3%-ным раствором NaCl так, чтобы верхний край пластинки находился примерно на расстоянии 1 см ниже поверхности воды. Испытания в морской воде проводятся аналогичным способом. Оба метода испытаний отвечают на главный вопрос — как адсорб-

ционная пленка ингибитора защищает металл от коррозии в присутствии воды. [9]

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Характеристика поверхностей стальных трубопроводов и резервуаров АЗС и нефтебаз

Трубопроводы на АЗС и нефтебазах в основном устанавливаются подземно. При этом часть трубопроводов может быть уложена на бетонированные траншеи, а часть непосредственно в грунт. На фермерских АЗС трубопроводы укладываются в грунт, а в городских АЗС бетонные каналы.

Во всех случаях эти трубопроводы находясь в застойной влажной зоне подвержены коррозии, либо грунтовой либо атмосферной, а часто и электрохимической коррозии.

Грунтовой коррозией называется подземная коррозия металлов, в нашем случае трубопроводов АЗС.

Большинство грунтов характеризуется как нейтральная или близко к ней электролитическая среда, а материал труб наиболее широкого сортамента представляет собой углеродистую низколегированную сталь. Стационарные потенциалы $\varphi_c = -0,7 \dots -0,4\text{В}$ по насыщенному медносульфатному электроду в зависимости от того, в грунтах устанавливаются трубы. Значение φ_c практически не зависит от состава стали, если одинаковые по форме и размерам трубы уложены в один и тот же грунт.

С момента установления в течение сравнительно небольшого промежутка времени наблюдается смещение φ_c отрицательную сторону. Продолжительность смещения и его величина увеличивается с увеличением влажности и плотности грунтов. Некоторые образцы после смещения φ_c в отрицательную сторону наблюдается крайне медленное обратное смещение в положительную сторону.

Поверхность труб независимо от состава сталей покрыта равномерным слоем продуктов коррозии. Наибольшее отношение максимальной глубины коррозионного разрушения к средней, определенной по потере массы, составляет 1,2 для обычно песчанно-глинистых грунтов, а для солончаковых грунтов с очень высоким содержанием ионов SO_4^{-2} , Cl и невысокой влажностью оно равно 3. При одинаковой глубине заложения средняя скорость проникновения коррозии зависит от размеров труб : чем меньше труб, тем выше скорость проникновения коррозии. Независимо от состава стали для образцов одинакового размера, формы и условий укладки наименьшая средняя скорость проникновения коррозии у образцов, уложенные в водонасыщенные и сухие грунты.

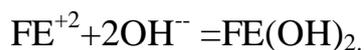
При увеличении влажности грунтов скорость коррозии сначала увеличивается, а затем убывает. Наибольших значений она достигает при влажности 10-20% в зависимости от гранулометрического состава грунтов. Для одних типов грунтов наблюдается связь между интенсивностью коррозионных разрушений и удельным электрическим сопротивлением грунта: чем меньше электрическое сопротивление грунта, тем интенсивней протекает коррозии стали. У других типов грунтов такой закономерности не установлено.

Поляризационные диаграммы разнообразны: каждому образцу соответствует своя диаграмма. Анодная поляризуемость всегда меньше катодной. На некоторых поляризационных катодных диаграммах выделяются участки с максимальной поляризуемостью.

Анодный процесс при грунтовой коррозии независимо от марки стали подземных трубопроводов состоит в переходе двухвалентного иона железа в грунтовой электролит с последующей гидратацией



И дальнейшим связыванием иона Fe^{+2} с ионом OH^- в гидрате закиси железа, т.е.



Согласно уравнению равномерный потенциал реакции

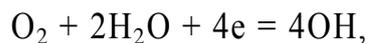
$$(\varphi_{Fe+2})_{обр} = (\varphi_{Fe+2})^0_{обр} + RT \ln \alpha_{Fe+2} / 2F$$

где α_{Fe+2} – активность ионов Fe^{+2} в приэлектродном слое электролита.

На любом элементе поверхности труб параметры кинетики анодного процесса остаются постоянными, т.е. для каждого образца она характеризуется одной анодной поляризационной диаграммой. При изменении состава стали параметры кинетики анодного процесса изменяются.

Малая разность наблюдаемых стационарных потенциалов и равномерная коррозия образцов из стали различного состава и структуры свидетельствуют о преимущественно гомогенном механизме грунтовой коррозии. Причиной могут быть небольшая разность стационарных потенциалов, возникающих по гомогенному механизму на различных участках поверхности металла (незначительная гетерогенность) или подавляющее преобладание площади анодных участков. В этом случае электрохимическая гетерогенность на результат коррозии практически не влияет.

Сопряженный по скорости с анодным катодный процесс представляет собой электрохимическую реакцию восстановления кислорода



причем в области стационарного потенциала существует диффузная кинетика и катодное восстановление по реакции практически идет на предельной плотности тока по кислороду.

Учитывая преимущественно гомогенный механизм, из условия сопряженности скоростей анодного и катодного процессов получаем, что скорость грунтовой

коррозии $i_{кор}$, выражающая скорость анодного процесса в единицах плотности тока, практически равна плотности предельного тока по кислороду $i_{пред}$:

$$i_{кор} = i_{пред}$$

Следовательно, при изменении кинетики электродных процессов и соблюдении соотношения меняются только стационарные потенциалы, а скорость коррозии одинаковых образцов из разной стали остается неизменной, так как для них $i_{пред} = const$.

Стальные трубопроводы укладывают в пределах грунтов зоны аэрации, где необходимый для реакции кислород поступает из атмосферы. Грунт между поверхностью земли и подземным металлическим объектом образует своеобразный барьер на пути движения кислорода. Движение кислорода через этот барьер происходит преимущественно по диффузионному механизму. Причина движения — разность между концентрацией кислорода в грунте на контакте с атмосферой и концентрацией его в слое грунта, который непосредственно прилегает к поверхности металла, т. е. $\Delta u = u_n - u_r$, где u_n характеризует содержание кислорода в единице объема грунта в виде части газовой фазы в порах и в растворенном состоянии в грунтовом электролите; оно постоянно для каждого типа грунта. Максимальная интенсивность движения кислорода через грунт независимо от других факторов будет при $\Delta u = \Delta u_{max}$, однако $u_n = const$, следовательно, $\Delta u_{max} = u_n$ или $u_r = 0$. Это значит, что любая молекула O_2 , проникшая к металлу через все барьеры, немедленно вступает в реакцию. Сопrotивляемость грунта как среды перемещению кислорода под действием разности концентраций характеризуется коэффициентом проницаемости грунта по кислороду D , который зависит от физико-химических свойств грунта. С течением времени на поверхности металла накапливаются продукты коррозии, которые, взаимодействуя с окружающим грунтом, препятствуют проникновению кислорода. Диффузионный механизм перемещения любого вещества подчиняется закону Фика.

Подземные стальные трубопроводы проходят в грунтах с различными физико-химическими свойствами. Несмотря на одинаковый состав стали на различных участках поверхности труб, электродных процессов будет различна. Возникающие в результате уравнивающие токи вызовут соответствующие изменения скорости электродных процессов. Даже при одинаковом начальном состоянии поверхности металла коррозия на поверхности трубы на любом участке будет отличаться от коррозии на небольшом образце, который находится в грунте вблизи трубы. Принципиально это явление будет наблюдаться и в пределах размеров поперечного сечения трубы, где все свойства грунта и металла можно считать постоянными, кроме возможности доступа кислорода. Вследствие различного положения элементов поверхности трубы относительно поверхности земли плотность диффузного потока кислорода, поступающего к ним, будет различной. Появляются уравнивающие токи.

Влияние макрогальванических элементов в плоскости поперечного сечения трубопровода

При неравномерном распределении i_{nk} по периметру поперечного сечения трубопровода каждый элемент поверхности приобретает свой потенциал коррозии φ_c , который можно вычислить, используя условие сопряженности и уравнение частной поляризационной анодной диаграммы, т.е. $\varphi_c = f_a(i_a)$; $i_a = i_{nk}(\theta)$, где $i_{nk}(\theta)$ определена из равенства .

При переходе от гомогенной поверхности к обычной появляются уравнивающие токи. Эти токи можно трактовать как токи гальванических элементов с короткозамкнутой внешней цепью по металлу трубопровода. Внутренней цепью элементов является окружающий трубопровод грунт. Их называют гальваническими элементами дифференциальной аэрации. Рассмотрим влияние уравнивающих токов на процесс коррозии поверхности трубопровода. Как и прежде, принимая предположение о неизменности внешних условий и самого трубопровода в направлении его оси на

расстоянии, не меньшем четырехкратной глубины залегания, будем искать решение в плоскости поперечного сечения.

Оценка влияния вторичных явлений на коррозии и глубину коррозионных разрушений

Скорость коррозии стали в грунте зависит от времени. Обычно это монотонно убывающая функция. В начальные периоды уменьшение происходит быстрее, чем в последующие, т. е. ускорение процесса коррозии всегда отрицательно, а модуль ускорения — убывающая функция времени.

Характер зависимости скорости коррозии от времени можно объяснить, сопоставив скорость подземной коррозии со скоростью подвода кислорода к объекту в грунте с учетом влияния начальных условий и вторичных явлений. Влияние начальных условий заключается в том, что в первый момент после укладки трубопровода в грунт слои последнего, непосредственно прилегающие к поверхности трубы, будут насыщены кислородом так же, как слои грунта у границы раздела земля — воздух (концентрация равна u_n). На поверхности трубы (металла) в результате реакции металла с кислородом концентрация кислорода предполагается равной нулю. В начальный момент вблизи поверхности металла возникают большой градиент концентрации и пропорциональные ему поток q кислорода и скорость коррозии K . В прилегающем тонком слое грунта содержание кислорода невелико. При большом q с течением времени оно быстро уменьшается; начинает потребляться кислород, содержащийся в более удаленных слоях. С течением времени q и K будут уменьшаться до тех пор, пока не установится стационарный поток кислорода от поверхности грунта к внешней поверхности подземного трубопровода.

По аналогии с электрическими или тепловыми явлениями для скорости коррозии, определенной исходя из массопереноса кислорода, можно записать $I_{нк}^{\circ}(t) = I_{нк} + i_{пер}(t)$, где $t_{пред}$ — нестационарная, или переходная скорость коррозии, зависящая от времени. Определим $I_{нк}^{\circ}$ для простейшего случая укладки подземного трубопровода, когда глубина заложения его будет значительно превышать радиус R трубы, а вторичные явления отсутствуют.

Нестационарная составляющая пренебрежимо мала и при определении срока службы трубы ее можно не учитывать. Сравнимость результатов действия обеих составляющих $t(t < R^2: Д \lambda_1^2)$ объясняется тем, что при выводе формулы использовано предположение о возможности достаточно большой скорости реакции окисления металла при условии свободного подвода кислорода. В действительности скорость окисления металла в таких условиях регулируется законами электрохимической кинетики. Фактический максимум нестационарной составляющей скорости коррозии оказывается меньше расчетного. Наряду с быстрым изменением скорости коррозии в начальный период одновременно происходит медленное убывание ее в течение всего процесса.

Стационарная составляющая фактически является непостоянной во времени, хотя за время, необходимое для изменения нестационарной составляющей от максимума до нуля, она практически остается неизменной.

Медленное изменение скорости коррозии является результатом влияния на весь процесс стадии отвода продуктов коррозии от поверхности, где они образуются,— стадии вторичных явлений. Снижение скорости коррозии вследствие вторичных явлений объясняется тем, что продукты коррозии в грунтах нетранспортабельны. Взаимодействуя с некоторыми компонентами окружающей среды и накапливаясь вблизи корродирующей поверхности металла, они создают дополнительный барьер, препятствующий притоку кислорода и воды. Проницаемость барьера продуктов коррозии зависит от структуры грунта (в первую

очередь, от процентного содержания пылеватых и глинистых частиц), содержания влаги и ее состояния в грунте, величины рН водной вытяжки и содержания хлоридных и сульфатных солей. С увеличением этих показателей уменьшается влияние барьерного слоя и увеличивается средняя скорость коррозии.

По сравнению с размерами корродирующего объекта и толщиной грунта толщина барьера незначительна» поэтому его можно представить в виде тонкой пленки, покрывающей поверхность металла. Свойство барьера препятствовать проникновению кислорода к свободной поверхности металла характеризуется диффузным сопротивлением. Диффузное сопротивление пленки пропорционально времени протекания процесса коррозии и его общей скорости: $R_{\text{диф}} = \beta t (l_{kk} + j)$, где β — коэффициент пропорциональности; t — время; j — плотность внешнего тока, стекающего с поверхности металла в грунт или натекающего из грунта в металл. Эта величина характеризует совместное действие токов макрогальванических элементов и блуждающих токов.

Пленка продуктов коррозии образуется только при $i_{\text{нк}} + j > 0$. Электрическое сопротивление ее незначительно и при образовании пленки не изменяется ток гальванических элементов, действующих вдоль трасс подземных трубопроводов. Для скорости коррозии на внешней поверхности трубы при наличии вторичных явлений получаем следующее выражение:

$$i_k = 1.91 \cdot 10^{-4} + j,$$

Оценка влияния блуждающих токов

Блуждающие токи — это постоянные или медленно меняющиеся электрические токи, протекающие в грунте под действием источников, расположенных вне поверхности трубопроводов. Источники тока в грунте разделяются на специальные, функциональные и случайные.

К специальным относятся металлические конструкции, предназначенные для стока тока в грунт или возврата его (заземления линий электроснабжения постоянным током по системе «провод — земля» и анодные заземления станций катодной защиты). Расположение и режимы работы их как

источников тока обычно известны. К функциональным относятся заземленные металлические конструкции, которые являются проводником электрического постоянного тока или находятся под определенным из-за заземления.

К случайным относятся различные технологические установки, работающие на постоянном токе, в цепи которого возникают утечки, которые не являются необходимыми для нормального хода технологического процесса. Расположение и режимы работы таких источников обычно неизвестны.

Особое положение занимают постоянные медленно изменяющиеся токи теллурического происхождения, которые не имеют источника в виде заземления и возбуждаются электромагнитными процессами в земной коре и атмосфере.

Блуждающие токи любых источников обладают общим свойством: каждый элементарный объем грунта (в пределе — бесконечно малый, точка) обладает своим, только ему присущим, электрическим потенциалом. Вся совокупность таких потенциалов образует так называемое электрическое поле, а функция, описывающая распределение потенциалов в грунте, обычно называется функцией электрического поля данного источника тока.

С помощью электрического поля данный источник тока влияет на коррозионные процессы на поверхности подземного металлического сооружения.

Из теории электрического поля постоянных токов в земле вытекает, что функция электрического поля любого источника в общем случае может быть определена, если известны форма и размер источника тока, распределение плотности тока утечки в грунт на поверхности источника, расположение источника относительно точки, где определяется потенциал, и изменение в зависимости от координат удельного электрического сопротивления грунта в объеме, охватывающем источник тока и точку определения потенциала с радиусом, равным пятикратному расстоянию между ними.

Вследствие многообразия источников тока, формирующих электрическое поле в районе прокладки сложных разветвленных сетей коммуникаций,

нельзя построить решение задачи о влиянии блуждающих токов в виде ограниченного числа расчетных формул.

Каждую такую задачу с конкретными исходными данными целесообразно решать численным методом с использованием ЭВМ.

Поверхность трубопроводов гомогенна. Тогда каждый элемент этой поверхности прилегает к элементу грунта, приобретает электрический потенциал последнего. Если поверхность трубопроводов негомогенна, то появляются уравнивающие токи, так как потенциалы элементов в общем случае различны. Плотность уравнивающих токов на поверхности трубы будет характеризовать влияние блуждающих токов на коррозию металла этой поверхности.

Таким образом задача защиты от коррозии подземных трубопроводов заключается не только в изоляции поверхности но и электрохимической защитой с помощью полимерных ингибиторов коррозии, входящих в композицию новых разрабатываемых в последние годы противокоррозионных составов.

Применяемые обычные лакокрасочные либо битумные покрытия не могут обеспечить комплексную защиту подземной, а также влажной коррозии.

Коррозия резервуаров АЗС происходит также аналогичным образом. Резервуары в отличие от трубопроводов в большинстве случаев устанавливаются на бетонные заглубления, где образуются постоянные зоны с повышенной влажностью. Несмотря на то, что поверхности резервуара покрыты полимерными красками, конденсированная на наружной поверхности резервуаров плёнка влаги способствует интенсивной коррозии.

Ошибочно полагать, лакокрасочными полимерными покрытиями можно полностью изолировать металл от внешней коррозионной среды.

Физико-химические свойства существующих в настоящее время полимерных материалов, и в особенности технологии формирования покрытий с помощью растворителей, таковы, что они не исключают

взаимодействия металла с коррозионной средой. Поэтому такая система как металл – полимерное покрытие – электролит является в электрохимическом отношении относительно активной и между металлом и электролитом происходит непрерывный обмен активными частицами и зарядами. Это подтверждает тем, что электрохимический потенциал обычной толщины (около 60 мкм), сразу же или через некоторое время после опускания его в электролит. Установление потенциала на то, что существующие покрытия не представляют серьезного препятствия для диффузии через них воды, кислорода и ионов, необходимых для протекания электрохимических реакций, определяющих знак и величину стационарного потенциала.

Изолирующие свойства покрытий в электролитах являются по этим причинам весьма низкими. Эти свойства характеризуются удельным поперечным сопротивлением пленки $R=R' \cdot S$ и емкостью, отнесенной к единице площади пленки $C=C'/S$.

Сопротивление R' и емкость C' рассчитывают по уравнениям:

$$C' = \frac{\epsilon S}{4\pi\delta}$$

$$R' = \rho \frac{\delta}{S}$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость материала пленки; ρ – удельное сопротивление материала пленки, Ом·см; S – поверхность электрода, см²; δ – толщина пленки, см.

Большинство применяемых на практике материалов (битум, полиэтилен, винилхлорид) имеют удельное электрическое сопротивление порядка $10^{12} - 10^{16}$ Ом·см. На самом же деле, омическое сопротивление пленок составляет от 10^3 до 10^6 Ом·см, а емкость от 10^{-7} до 10^{-9} Ф/см², т.е. сопротивление покрытий в электролитах на 6-7 порядок ниже, чем в воздухе, а емкость на 2-3 порядка выше.

На слабую инертность окрашенного электролита к электролиту указывают и опыты по изучению его электрохимического поведения. Если составит пару из окрашенного стального электрода с платиновым цинковым электродом и погрузит ее в электролит, то в начальный момент между окрашенным и неокрашенным электродами установится большая разность потенциалов. Однако во времени это разность уменьшается, и потенциал окрашенного электрода приближается к потенциалу платины и цинка. При большом омическом сопротивлении в системе или непроницаемости пленки для электролитов разность потенциалов не изменялась бы заметно.

Поскольку полимерные покрытия довольно быстро начинают проводить ток, то даже при незначительном повреждении покрытия в системе должны возникать коррозионные элементы, в которых окрашенная часть поверхности функционирует в качестве катода. Окрашенный стальной электрод в силу того, что на нем анодная реакция заторможена сильнее, чем катодная, приобретает более положительный потенциал, нежели неокрашенный электрод. В зависимости от характера пленкообразующего разность потенциалов между окрашенной и неокрашенной частями металла может достигнуть относительно большой величины.

Если бы покрытие вообще бы не обладало изолирующими свойствами, система была бы полностью поляризована, т.е. окрашенная и неокрашенная части электрода приобрели бы одинаковые значения потенциала. Наличие разности потенциалов между окрашенным и неокрашенным электродами можно поэтому в значительной степени отнести за счет омического падения потенциала на катоде

Значение потенциала окрашенного электрода определяется природой пленкообразующего и наличием в покрытии пассивирующего пигмента. Разность потенциалов между окрашенной частью металла и участком, где покрытие повреждено или имеет меньшую толщину может достигнуть 200-300 мВ, что соизмеримо с разностью потенциалов между благородным и неблагородным металлами или той величиной контактной разности

потенциалов, которая считается опасной (0.25В). Повреждение пигментированных покрытий может привести к более отрицательным последствиям, чем повреждение непигментированных покрытий. Коррозионные токи, возникающие в таких системах выше, чем непигментированных системах.

Быстрое повышение проводимости покрытий и потери ими изолирующих свойств может быть как следствием проникновения электролита к металлу через постоянные и временные поры, так и результатом набухания самой пленки. В последнем случае мы можем покрытие рассматривать как квазиэлектролит.

Представляется исключительно важным установить механизм проникновения электролитов через полимерные покрытия с тем, чтобы научиться сознательно управлять этим процессом. [5]



Схема 1. Схема решение проблемы защиты от коррозии.

Поскольку система металл – полимерная пленка – электролит является в электрохимическом отношении активной, мы вправе описывать ее теми же параметрами, которыми описывается обычная электрохимическая система, с учетом, конечно, специфических условий, связанных с наличием на поверхности металла пленки, изменяющий характер диффузии реагирующих частиц и кинетику электрохимических реакций. Такими параметрами

являются: стационарные потенциалы; поляризационные характеристики; омическое сопротивление; емкость; диффузионная кинетика; способность к самопассивированию.

Защитные свойства полимерных покрытий определяются суммой физико – химических свойств, которые могут быть сведены к четырем характеристикам:

- электрохимические и изоляционные свойства покрытий;
- способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных реагентов к металлической поверхности;
- способность покрытий (полимерная + пигмент или ингибитор) пассивировать или электрохимически защищать металл;
- адгезионные и механические свойства покрытий.

Все эти свойства связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние. Ухудшение, например, свойств пленок как диффузионного барьера немедленно приведет к уменьшению адгезии вследствие развития коррозионного процесса под пленкой. Поэтому сама по себе адгезия, сколь высока бы она ни была, не может обеспечить длительную защиту металла от коррозии. Точно так же не могут обеспечить длительную защиту пленки, обладающие сильными диффузионными органическими, но слабой адгезии.

Для защиты от коррозии в таких случаях необходимы ингибированные нетвердые, но пленка образующие покрытия.

Разработка рецептуры ингибированных тонкопленочных покрытий для защиты трубопроводов описаны на следующей главе. [5]

4.2. Разработка рецептуры ингибированного тонкоплёночного защитного состава

Пленкообразующие ингибированные состава относятся к так называемым покрытиям, т.е. покрытиям, удерживаемым нефтяными растворителями.

Основываясь на механизм защитного действия ингибиторов коррозии и роли в эффективности защиты каждого компонента из сырьевых ресурсов Республики Узбекистана нами выбраны следующие основные компоненты разрабатываемого состава:

Соапсток – продукт нейтрализации свободных кислот щелочью при рафинации пищевых масел (в основном хлопкового масла)

Соапсток содержит до 65 % нейтральных жиров и связанных жирных кислот, остальное – фосфатиды, белки и продукты их щелочного гидролиза, красящие вещества. Отношение нейтрального жира к связанным жирным кислотам колеблется от 1/5 до 1/8. Мыльнощелочные растворы содержат натровые мыла, смеси стеариновой, изоолеиновой и пальмитиновой кислот. В настоящее время основной объем соапстоков направляется на мыловарение.

Гудрон - кубовый остаток дистилляции жирных кислот соапстоков растительных масел и технических жиров. Соапстоки при температуре 90-95°C обрабатываются концентрированной серной кислотой. При этом образуются свободные жирные кислоты, которые затем подвергаются дистилляции при температуре 120-220°C. Дистиллят осветленных жирных кислот используется для производства мыла, а гудрон (кубовый соапсток) является отходом производства.

Гудрон состоит из высокомолекулярных предельных и непредельных жировых соединений и содержит некоторое количество нерасщеплённых

жиров и продуктов окисления жиров и жирных кислот. Гудрон нетоксичен и негорюч в нормальных условиях. Свойства гудронов зависят от состава свободных жирных кислот, который связан с химическим составом исходных растительных масел и жиров, количеством продуктов полимеризации и конденсации этих кислот, которое определяет режим дистилляции. [7]

В таблице.3. дано сравнение составов гудрона и соапстока растительных масел.

Состав %	Гудрон	Соапсток
Общий жир	96-98	65
В том числе связанный (мыло)	35-36	53
Нейтральный	55-56	12
Неомыляемые вещества	5-6	-
Соли	0,1-0,2	1,5
	(фосфатиты)	(NaCl и др.)

В составе гудронов преобладают соединения длиной цепи $C_{10} - C_{24}$, в составе соапстоков $C_7 - C_9$.

В Республике Узбекистан источниками образования гудронов растительного происхождения и животного технического жире является Андижанский, Кокандский, Ферганский, Каттакурганский и Янгиюльский масложиркомбинаты. В г.Денове (Сурхандарьинская область) с сентября 1993 года начали выпускать хозяйственное мыло, что сопровождается образованием гудронов. В последнее время создается различные совместные, малые и иные предприятия по выпуску товаров народного потребления и бытовых нужд, по выпуску масел различных категорий. На этих предприятиях тоже образуются гудроны.

В таблице 4. приводятся данные по выработке гудронов по Республике Узбекистан.

МЖК	Объем выработки и мероприятия по использованию гудрона
1. Янгиюльский	800-1000 т; часть продается, часть не используется
2. Андижанский	1200-1500 т; вся масса выбрасывается
3. Какандский	1000
4. Ферганский	1000-1100 т
5. Каттакурганский	700-800 т
По Узбекистану	4700-5400т

Таблица 5. Качественные показатели гудронов, вырабатываемых МЖК

Узбекистана, следующие:

1. Внешний вид – однородная вязкотекучая масса от темно-коричневого до черного цвета		
	I вид	II вид
2. Кислотное число, в мг/КОН	700-100	50-70
3. Растворимость в ацетоне, %	80	70
4. Содержание золы, %	1,0	1,2
5. Содержание влаги и летучих веществ, % (не более)	4,0	4,0

Соапсток и гудрон подвергался к сульфированию и окислению и тем самым из их состава были получены сульфонатные ингибиторы коррозии и хорошие пленкообразующие компоненты.

Мазут- остатки нефти после выделение топливных фракций. Опосля мазут мы получили битум как пленкообразующий компонент, пластификатор и экранирующий ингибитор коррозии.

Церезин- продукт переработки нефти как запуситель жидких частей пластификатор связующий всех компонентов.

Растворитель- газоконденсат содержащий соединения серы использовано для разжижения гудрона и мазута в процессе окисления. В результате постоянного перемешивания и выдержки композиции при температуре

180-200⁰С происходит присоединение серы в жирные кислоты впоследствии при нейтрализации образуя сульфонаиные ингибиторы коррозии. Технологическая схема получения защитного состава показана на схеме, а компонентный состав в таблице 5. [7]

Компонентный состав разработанного
противокоррозионного состава «Азамат ХИМ»

Таблица 6.

№	Компонент состав	Содержание %
1	Соапсток	10
2	Гудрон	15
3	Мазут	15
4	Газоконденсат – реагент	40
5	Церезин	5
6	Растворитель углеводородный	15
7	Всего	100

4.3 Проведение лабораторных испытаний

Лабораторные исследования разработанного состава исследовались в сравнение с битумной мастикой (без ингибитора), битумной мастикой с ингибитором АКОР-1 производимой промышленностью, пленкообразующим ингибированным составом «Мовиль», «НГ - 216».

Испытание проводили в лабораторных условиях при погружение в морскую воду, в течение 20 часов, а также при погружении в тармовлагокамеру Т – 4, в течение 8 – суток.

Эффективность ингибированного состава определяли также по водовытесняющему свойству, т.е. по диаметру поверхности освобожденной от воды.

Результаты приведенные в таблице показали, что разработанный состав «Азамат - Хим» по эффективности находится на уровне промышленно выпускаемого состава НГ – 216, превосходя по водовытесняющему свойству.

Динамика водовытеснения приведенные на таблице показывает что водовытесняющий эффект проявляемой на первых минутах у неингибированного состава исчезло, а у ингибированных составов зафиксировалось через 5 минут. Это подтверждает механизм водовытеснения ингибитора и образование на поверхности металла хемосорбционной пленки.

Эта пленка воздействует на сдвиг потенциала металла и предотвращает электрохимическую коррозию.

Таблица 7. Исследование защитных свойств ингибированных материалов (ПИНС)

Продукты	В «морской воде» 20суток	В термовлаго- камере г-4 8-суток	Диаметр Водовытесне- ния мм, 5мин
	% поражения поверхности пластины сталь 45		
Мастика битумная (без ингибитора)	30%	30%	0
Мастика битумная (с ингибитором 10% - АКОР-1)	12%	8%	34 мм
ПИНС «Мовиль»	8%	2%	86мм
ПИНС «НГ - 216»	3%	2%	65мм
ПИНС «Азамат – Хим»	7%	2%	82мм

Исследование защитных свойств ингибированных материалов (ПИНС) в "морской воде" 20 суток

