МИНИСТЕРСТВО ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИМЕНИ И.М.ГУБКИНА

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ

Москва 1981

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИМЕНИ И.М.ГУБКИНА

УТВЕРЖДАЮ:
Начальник Технического
управления
Мингазпрома
"2" марта 1981 г. А.Д.СЕДЫХ

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ

Москва 1981

УДК 620.193:279.006.05

А Н Н О Т А Ц И Я

В рекомендациях рассмотрены вопросы по применению композиционного полимерного покрытия для защиты нефтегазопромыслового оборудования от коррозии, работающего в агрессивных средах, содержащих сероводород и углекислый газ.

Рекомендации разработаны в соответствии с постановлением Госкомитета по науке и технике Совета Министров СССР.

Рекомендации составлены и подготовлены к изданию Отраслевой лабораторией по исследованию процессов коррозии и защите нефтегазопромыслового оборудования МИНХ и ГП им. И.М.Губкина на основании лабораторных исследований и результатов промысловых испытаний.

Научный руководитель темы: к.т.н. Дорофеев А.Г.

Ответственные исполнители: к.т.н. Королев А.И.,
к.т.н. Мурадов А.В.

В составлении рекомендаций принимали участие: к.т.н. Зубкова Л.Ф., м.н.с. Гладких В.Т., м.н.с. Ксенофонтов А.И. (МИНХ и ГП), зам. нач. Управления МИНГАЗПРОМа Васяев Г.М., нач. тех. отдела Петров В.А. ("Оренбургтазпром"), зам. нач. Татлыев Н.Б. (НГДУ " Чернушканефть"), к.т.н. Кулешова В.С. (Львовский лесотехнический институт).

Рекомендации предназначены для работников нефтегазопромысловых управлений и конструкторских организаций нефтяной и газовой промышленности.

© Всесоюзный научно-исследовательский институт экономики, организации производства и технико-экономической информации в газовой промышленности (ВНИИЭгазпром), 1991

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный рост добычи нефти и газа, предусмотренный решением XXУ съезда КПСС, потребует наиболее технологичных конструкционных материалов и разработки эффективных средств защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования.

Основными объектами нефтегазодобывающей промышленности является разнообразное промысловое хозяйство, включающее эксплуатационные скважины, промысловые коммуникации и т.д.

Значительные объемы металлозатрат и жесткие условия эксплуатации нефтегазопромыслового оборудования делают проблему увеличения долговечности работы оборудования одной из центральных проблем, определяющих темпы роста и технико-экономическую эффективность добычи и транспортировки нефти и газа.

Наличие сероводорода в нефти и газе, сильно минерализованных пластовых и конденсационных вод приводят к быстрому выходу труб, емкостей и другого оборудования из строя и, сдерживает развитие добычи нефти и газа. Анализ состояния резервуаров-отстойников показывает, что они подвергаются сильной коррозии под воздействием агрессивных сред, повышенных температур и знакопеременных нагрузок, вследствии чего их сроки службы на некоторых сероводородсодержащих промыслах не превышают 1,5-2 лет при нормативном сроке эксплуатации 20 лет.

Промысловые трубные системы, работающие в условиях воздействия коррозионной среды, при нормативном сроке службы 15-20 лет, в зависимости от типа трубопроводов работают от 6 месяцев до 1,5 лет. Вопросы изыскания средств защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования, предназначенного для обустройства сероводородсодержащих нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, приобрели

большое практическое значение в нашей стране после открытия месторождений нефти и газа с высоким содержанием сероводорода.

Одним из перспективных способов повышения эксплуатационных возможностей стального оборудования в сероводородсодержащих средах является создание на поверхности металла полимерного покрытия с высокими защитными свойствами.

Данные рекомендации предусматривают научнообоснованное использование в промышленных масштабах композиционного полимерного покрытия для защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования, в соответствии с авторским свидетельством СССР № 694526.

РАЗДЕЛ I

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Одним из наиболее эффективных методов борьбы с коррозией металлов является применение защитных неметаллических покрытий. Эти покрытия широко применяются для защиты нефтегазопромыслового оборудования: резервуаров, бурильных и насосно-компрессорных труб, которые подвергаются особенно интенсивному коррозионному разрушению. Насосно-компрессорным и бурильным трубам приходится работать в жестких условиях, поэтому при нанесении антикоррозионных неметаллических защитных покрытий надо учитывать воздействие на них таких факторов, как различные напряжения, температура, давление, наличие сероводорода, кислорода, углекислого газа, минерализованных вод и других, которые приводят к более быстрому коррозионному разрушению и преждевременному выводу из строя оборудования.

Вследствие хранения нефти и нефтепродуктов, содержащих сульфиды, сероводород, воду с растворенными в ней солями хлористого натрия, магния, кальция и других соединений, создаются условия для интенсивного коррозионного разрушения резервуаров.

Учитывая условия работы нефтегазопромыслового оборудования, покрытия должны быть химически стойкими, беспористыми, эластичными, термостойкими, обладать высокой адгезией к металлу.

В нефтяной и газовой промышленности нашли применение такие покрытия как эпоксифенольноаминоугольные композиции (ЭФК), эпоксидноксилолформальдегидные покрытия (ЭКФФ), эпоксидно-этиленовая композиция (ЭП-20), эпоксиэмали (ЭП-969, ЭП-793) и многие другие. Однако все они обладают рядом существенных недостатков: например, необходима тщательная подготовка поверхности, нанесение

композиции должно происходить в кратчайшие сроки за счет маленькой жизнеспособности (1 - 3 часа), нанесение на влажные поверхности недопустимо, высокая чувствительность к перепадам температур.

Для защиты оборудования от агрессивных сред широко применяются покрытия из полиэтилена и полипропилена, но они также обладают рядом существенных недостатков: соблюдение строгого температурного режима при нанесении (270-300^{0}С), малый температурный диапазон применения (-40 + 65^{0}С), склонность к растрескиванию, слабая адгезия к металлу, трудность их нанесения в эксплуатационных условиях оборудования.

Применение лакокрасочных материалов на основе полиуретанов также дает возможность защищать оборудование от коррозионного разрушения. Полиуретановые покрытия обладают высокой адгезией к металлу, упругостью, абразивоизносостойкостью, устойчивостью к минеральным кислотам и действию углеводородных растворителей.

Среди полиуретановых материалов, таких как лак УР-930, УР-19, УЛ-1, эмаль 2Р-176, наиболее широко используются для защиты от коррозии (хранилищ нефтепродуктов, труб) покрытия на основе лака УР-930 с диэтиленгликольуретаном (ДГУ). Полученные покрытия обладают хорошими антикоррозионными свойствами.

Нашей промышленностью освоен выпуск лаков и эмалей на основе кремнийорганических лакокрасочных материалов, такие как КО-08, КО-075, КС-085, КО-831, КО-198, КО-835, КО-81, КО-83, КО-84, КС-811, КО-834 и другие. Однако в ряде случаев их применение затруднительно из-за высокой температуры сушки (200-300^{0}С) и низкой механической прочности.

В нефтяной и газовой промышленности для защиты от коррозии оборудования небольших размеров нашли применение покрытия из фторопластов и пентапластов.

Фторопласты обладают высокой химической стойкостью, термостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур.

Из фторорганических полимеров наибольшее применение нашли фторопласты марок: 4, 4-Д, 4-М, 3-М и модификации на их основе Ф-40 и Ф-42.

К недостаткам фторопластовых покрытий можно отнести их слабую адгезию и трудность нанесения на оборудование сложной конфигурации, дороговизна самих материалов.

Применяются также покрытия из пентапласта, обладающие рядом ценных преимуществ за счет плотности упаковки молекул. Пентапласт химически стоек в водяным растворам кислот и щелочей при температурах до 135°С, эластичен, отличается низкой сорбционной способностью к электролитам, высокой износостойкостью. Наряду с такими ценными свойствами, пентапласт обладает рядом существенных недостатков: снижение сцепления с поверхностью металла с течением времени под действием остаточных напряжений, высокие температуры нанесения (до 210°С), уменьшение эластичности при увеличении толщины пленок.

Среди фенолформальдегидных смол резольного типа широкое применение получил бакелитовый лак марки А. За счет своей сетчатой структуры, полученной при бакелизации, покрытие обладает высокой твердостью, стойкостью в нефтепродуктах и агрессивных средах. Недостатки - слабая адгезия и неустойчивость к механическим воздействиям за счет внутренних напряжений в самом покрытии. Бакелитовый лак обладает большой способностью к модифицированию разработанными соединениями, в том числе с эпоксидным лаком, при сшивании которых образуется двойная сетчатая структура полимера и снижаются остаточные напряжения, за счет чего увеличивается адгезия к металлу. Такие

покрытия термостойкие при температуре до 250°С в течение длительного времени.

Отраслевой лабораторией коррозии МИНХ и ГП им. И.М.Губкина разработана и исследована полимерная композиция на основе фенолформальдегидной смолы (бакелитовый лак марки А), модифицированной эпоксидным лаком ЭП-541 с добавками металлического порошка титана и уротропина. Данная композиция отличается от вышеперечисленных полимерных покрытий повышенными физико-химическими и механическими свойствами по отношению к агрессивным средам, относительной дешевизной, легкостью приготовления и нанесения на оборудование любой конфигурации непосредственно на нефтегазодобывающих предприятиях.

Разработанная полимерная композиция является самоотверждающейся, и не требует использования высокотемпературной сушки.

Р А З Д Е Л П

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ.

Основные физико-химические и механические свойства композиционного покрытия - пористость, адгезия, химстойкость, эластичность, толщина, твердость определяются различными факторами *технологического процесса нанесения, составом покрытия*, вязкостью, временем и температурой отверждения, подготовкой поверхности.

Лабораторные исследования и промышленные испытания показали, что повышенными физико-химическими и механическими свойствами обладает композиция при следующем оптимальном соотношении компонентов (в.ч.):

1. Бакелитовый лак марки А - 65;
2. Эпоксидный лак ЭП-541 - 30;
3. Уротропин - 5;
4. Металлический порошок титана - 40.

Покрытие оптимального состава обладает следующими физико-химическими свойствами:

пористость отсутствует.

Для композиционного покрытия, толщиной 110-120 мкм, полученного по рекомендованному технологическому режиму, твердость колеблется в пределах 0,91-0,94 условных единиц.

При изгибе пластины с покрытием вокруг стержня диаметром 1 мм (эластичность 41,5%) в покрытии при рассмотрении в микроскоп МИ-11 не появляются волосяные трещины и отслаивание не наблюдается.

Адгезионная прочность покрытия при оптимальном соотношении компонентов достаточно высока - 2,6 кгс/см.

Р А З Д Е Л Ш

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ С КОМПОЗИЦИОННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Сталь с защитным покрытием при испытании в промысловой воде при температуре 80°С с содержанием сероводорода до 1200 мг/л и общей минерализацией 200 г/л корродирует со скоростью 0,0048 мм/год и относится к группе весьма стойких.

Скорость коррозии стали с защитным покрытием на промыслах "Черяушканефть" - 0,0029 мм/год.

Исследования коррозионной тойкости показали, что скорость коррозии стали с защитным покрытием при оптимальном соотношении компонентов по сравнению со сталью без покрытий снизилась более,

чем в 10 раз.

Известно, что в реальных условиях эксплуатации нефтегазопромыслового оборудования его разрушение может происходить в результате наводороживания. Для оценки эффективности защитного действия покрытия от наводороживания в работе был применен метод, основанный на измерении величины изменения электродного потенциала запассивированной стальной диафрагмы при диффузии через нее водорода. Исследования проводились при температуре 20 и 80°С в среде с общей минерализацией 200 мг/л. Установлено, что при комнатной температуре инкубационный период до прохождения водорода через металлическую мембрану, в случае наличия защитного покрытия с оптимальным соотношением компонентов увеличивается более, чем в семь раз, а при температуре 80°С увеличивается приблизительно в 13 раз.

Подавляющее большинство деталей машин и аппаратов, в том числе резервуары, трубопроводы и т.п., в процессе эксплуатации испытывают одновременное воздействие постоянных и переменных механических напряжений (статическая нагрузка от силы тяжести жидкости, действующая на стенки резервуаров, и динамическая – турбулентные потоки жидкости в трубопроводах и резервуарах, создающие циклические изменяющиеся нагрузки на стенки) и агрессивных сред, что обуславливает коррозионно-усталостное разрушение металла.

Испытания на усталость показали, что разработанное защитное покрытие практически не влияет на предел выносливости стали.

В коррозионной среде защитное покрытие существенно влияет на прочность циклически деформируемой стали. Условный предел коррозионной усталости стали с защитным покрытием с оптимальным соотношением компонентов увеличивается более чем в 3 раза,

увеличивая тем самым срок службы нефтегазопромыслового оборудования.

Промышленные испытания оборудования с нанесением на него композиционным покрытием в Пермской и Куйбышевской областях показали его высокую стойкость к коррозионному и коррозионно-усталостному разрушению.

Р А З Д Е Л IУ

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ И МЕТОДЫ ЕГО НАНЕСЕНИЯ

Получение композиционного полимерного покрытия толщиной 110–120 мкм, обеспечивающего защиту оборудования от коррозионного разрушения, зависит от соблюдения соотношения составляющих компонентов, технологии его нанесения и подготовки поверхности металла нанесением.

Для получения композиционного полимерного покрытия рекомендуется следующий технологический процесс:

1. Предварительная подготовка поверхности. Удаление жировых пятен, ржавчины и окалины.

а) дробеструйная обработка поверхности до основного металла, при этом используется чугунная или стальная дробь (твердость 54–62 по шкале Роквелла).

Расстояние, позволяющее добиться нужной шероховатости, между соплом и поверхностью металла, должно составлять 120–140мм.

Для того, чтобы получить хорошую адгезию композиционного покрытия к металлу, целесообразно, проводить дробеструйную очистку поверхности двумя актами: сначала – крупнозернистой дробью для грубой обработки и полного очищения поверхности, а затем – мелкозернистой для выравнивания микропрофилей. Проводить дробеструйную обработку можно следующими типовыми аппаратов: ЕДУ-32М,

АД-1, АД-2, ПД-1.

б) очистка поверхности металла путем распыления 30%-ного раствора ортофосфорной кислоты на его поверхности с последующей сушкой при температуре 10÷30°С в течение 12 часов. После чего продукты травления смываются 2% водным раствором ортофосфорной кислоты, с последующей сушкой при температуре 10÷30°С в течение 24 часов. Эти операции можно провести с помощью краскопульта КРУ-1.

2. Нанесение композиционного покрытия.

Композиционное полимерное покрытие готовят следующим образом: в емкость помещают 65 в.ч. бакелитового лака марки А, в который добавляют 5 в.ч. уротропина и тщательно перемешивают до получения однородной массы. Затем в смесь бакелитового лака и уротропина добавляют 30 в.ч. эпоксидного лака марки ЭП-541 и опять тщательно перемешивают до получения однородной массы. После этого в композицию добавляют 40 в.ч. металлического порошка титана и тщательно перемешивают.

Условная вязкость должна быть в пределах 35-41 сек по ВЗ-4. Если вязкость не соответствует данному пределу, то в композицию добавляют ацетон или растворитель Р-4.

Жизнеспособность композиции - 24 часа в плотно закрытой емкости.

Нанесение композиции осуществляют с помощью краскораспылителей различных типов в зависимости от конфигурации оборудования.

Для получения покрытия толщиной 110-120 мкм композицию наносят в 3 слоя, по следующей схеме:

а) Горячая сушка.

1 слой - 12 часов воздушной сушки, затем 100°С в течение 1 часа;

2 слой - 12 часов воздушной сушки, затем 120°С в течение 2 часов;

3 слой - 12 часов воздушной сушки, затем 150°С в течение 2 часов.

б) Холодная сушка.

1 слой - 48 часов на воздухе;

2 слой - 48 часов на воздухе;

3 слой - 48 часов на воздухе.

Температура окружающей среды 30 _ 5°С.

Композиционное полимерное покрытие темно-зеленого цвета, имеет гладкую блестящую поверхность. Толщина покрытия контролируется магнитным толщиномером ИТП-1.

Стоимость 1 тонны покрытия 1314,4 рублей (1м^2 покрытия- 0,33р)

Расход покрытия - 0,25 кг/м^2.

Р А З Д Е Л У

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

Эпоксидные лакокрасочные материалы до отверждения токсичны и огнеопасны. Входящие в состав покрытия растворители ацетон, этиловый спирт, ксилол и др. при испарении могут образовывать с воздухом взрывоопасную смесь.

При работе с ними нужно руководствоваться правилами и нормами техники безопасности и промышленной санитарии для окрасочных цехов. (Справочник по охране труда. Т.3, раздел 2, "Обработка металлов, металлопокрытия и окрасочные работы")

Лакокрасочные материалы транспортируются и хранятся только в закрытой таре.

Помещения, в которых производится хранение, приготовление и нанесение эпоксидных материалов, должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией, снабжены противопожарным оборудованием и инвентарем (пенным или углекислотным огнетушителями, ящиками с песком и т.д.).

В помещениях категорически запрещается курить, производить сварочные работы, связанные с образованием искры на расстоянии до 20 метров. Вся электропроводка, работающие механизмы и осветительные аппараты должны быть во взрывобезопасном исполнении.

К работе с эпоксидными лакокрасочными материалами могут быть допущены лица, прошедшие медицинский осмотр и соответствующий инструктаж по технике безопасности. Работающие должны быть одеты в защитную одежду: комбинезон или халат, резиновые перчатки, противогаз или респиратор и защитные очки.

При попадании лакокрасочных материалов на кожу необходимо снять их тампоном, смоченным растворителем и обильно промыть этот участок кожи водой с мылом. При случайном попадании в глаза лакокрасочных материалов немедленно промыть глаза водой, затем физиологическим раствором (0,6-0,9% раствор поваренной соли), после чего обратиться к врачу.

Пролитый лакокрасочный материал засыпать опилками, смоченными керосином, а затем это место обработать 10% раствором H_2SO_4 с последующей промывкой водой.

Тряпки, ветошь, опилки, загрязненные лакокрасочными материалами, необходимо собирать в специальные закрытые металлические ящики, находящиеся вне рабочего помещения.

Категорически запрещается прием пищи на рабочем месте.

после окончания работы необходимо принять душ и обязательно сменить одежду.

За состоянием здоровья лиц, работающих с эпоксидными материалами, должен быть установлен систематический врачебный контроль.

Р А З Д Е Л У I

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ С КОМПОЗИЦИОННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Приведенные лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания показали, что оборудование с композиционным полимерным покрытием может успешно эксплуатироваться в агрессивных средах с общей минерализацией не выше 200 г/л, содержащих сероводород и углекислый газ. Содержание H_2 и CO_2 не ограничено. Температура эксплуатации не выше 80^0С.

Подписано в печать 13.Ш.1981 г. Л-72370 Формат 60х84/16 Бумага типографская № 3. Офсетная печать. Уч.-изд.л. 0,8 Печ.л. 1,0
Усл.печ.л. 0,93 Тираж 200 экз. Заказ 235 Цена 12 коп.

Ротапринт ВНИИЭгазпрома
Адрес: 117049, Москва, В-49, Казанский пер. 7/19, тел. 231-03-86

gost.e-ecolog.ru