

УДК 620.193:622.69

Н.Н. Глазов¹, e-mail: N_Glazov@vniigaz.gazprom.ru; Д.С. Сирота¹, Д.Н. Запелов¹; В.Г. Васильев²¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (Москва, Россия).² ООО «РосАнтикор» (Челябинск, Россия).

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТЕКТОРНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ШЕЛЬФОВЫХ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Разработка шельфовых нефтегазовых месторождений не обходится без использования морских магистральных трубопроводов. Морские трубопроводы проектируются на срок эксплуатации не менее 30 лет, что должно обуславливать надежную и эффективную защиту от коррозии. Повышенная надежность элементов противокоррозионной защиты определяется сложностью и, как следствие, значительными затратами при проведении ремонтных работ. Морские трубопроводы, как правило, не имеют резервных ниток, поэтому при ремонте трубопровода неизбежными являются снижение производительности или полная остановка, при которых владелец несет прямые убытки, связанные с нарушениями темпов поставки добываемых углеводородов.

Противокоррозионная защита морских трубопроводов обеспечивается применением защитных покрытий и электрохимической защиты (ЭХЗ). Наиболее распространенным техническим решением обеспечения ЭХЗ, подтвержденным мировой практикой ведущих нефтегазовых компаний, является применение протекторов (в зарубежной терминологии – гальванических анодов).

Ключевые слова: коррозия, электрохимическая защита, браслетные протекторы, протекторный сплав, электрохимические параметры, контроль качества, химический состав, испытания протекторных сплавов.

Конструкция протекторов и способ их установки определяются технологией укладки трубопровода, которая преимущественно осуществляется с палубы специального судна при последовательной сварке труб в плеть и последующем спуске плети на дно или в траншею. Для увеличения производительности укладки требуется минимизация дополнительных операций, осуществляемых после сварки трубы, поэтому монтаж протекторов браслетного типа, состоящих из двух полуколец, как правило, производится на трубном заводе. К конструкции браслетного протектора, технологии его установки и контролю качества разработаны

специальные нормативные требования [1–4], гармонизированные между собой.

Эффективность ЭХЗ морского трубопровода зависит от электрохимических характеристик применяемого протекторного сплава, которые, в свою очередь, определяют срок службы протектора. Мировым общепринятым техническим решением является проектирование браслетных протекторов на весь срок службы трубопровода. В связи с этим первостепенной задачей при проектировании объекта является корректное определение параметров эксплуатационной среды, для которых будет осуществляться выбор протекторного сплава. В соот-

ветствии с действующими методиками расчета систем ЭХЗ морских трубопроводов [3, 5] электрохимические характеристики протекторного сплава, проектируемого для конкретного сооружения, влияют на срок службы, длину зоны защиты и габаритные размеры браслетного протектора. Эти параметры напрямую определяют стоимость системы ЭХЗ объекта, и для ее оптимизации необходимо осуществить вариантную проработку проекта и выбрать протекторный сплав, максимально удовлетворяющий начальным условиям.

В мировой практике противокоррозионной защиты (ПКЗ) стальных сооружений применяются протек-

Таблица 1. Условия применения протекторных сплавов

Основа протекторного сплава	Условия эксплуатации
Магний	Грунт, береговые и обводненные участки
	Пресная вода с содержанием солей не более 0,2 %
Алюминий	Пресная вода с содержанием солей более 0,5 %
	Морские донные отложения
Цинк	Морские донные отложения, обводненные участки
	Вода с содержанием солей не более 0,5 %, в том числе при наличии сероводорода

Таблица 2. Электрохимические свойства протекторных сплавов

Основа протектора	Рабочий электродный потенциал, минус В, не более		Фактическая токоотдача, А·ч/кг, не менее
	По медносульфатному электроду сравнения	По хлорсеребряному электроду сравнения (х.с.э)	
Алюминий	1,170	1,050	2500
Цинк	1,150	1,030	780

торные сплавы на основе магния, алюминия или цинка, которые рекомендуется использовать в определенных условиях (табл. 1). Необходимо отметить, что существуют дополнительные ограничения [2, 6] по применению того или иного сплава, например по температуре эксплуатации и/или наличию сероводорода. Известно [2], что с увеличением температуры эксплуатации протекторов из алюминиевых сплавов с 20 до 40 °С величина электрохимического эквивалента снижается на 25 %, что справедливо и в отношении ресурса самого протектора.

Учитывая тот факт, что на мировом рынке не представлены браслетные протекторы из магниевых сплавов, дальнейший анализ их характеристик проводить не будем. Сосредоточимся на протекторах из алюминиевых и цинковых сплавов, широко применяющихся на российских и зарубежных трубопроводах различного назначения, вследствие чего накоплено достаточное количество технической информации по результатам лабораторных испытаний.

Проектирование протекторной защиты морских трубопроводов осуществляется в соответствии с требованиями нормативной документации [2, 3, 5, 6], устанавлива-

ющей соответствующий алгоритм расчета, базирующийся на основных характеристиках сплавов: потенциал замкнутой цепи (рабочий), электрохимический эквивалент и коэффициент использования сплава. В НД ПАО «Газпром» [5, 7] используется параметр «фактическая токоотдача», связывающий параметры «электрохимический эквивалент» и «коэффициент использования сплава», требования к которому представлены в табл. 2. Указанные в табл. 2 характеристики справедливы для испытаний в лабораторных условиях в искусственной морской воде состава, соответствующего рекомендациям [8], и при температуре 20 ± 3 °С. Данные условия общепризнаны [2, 3, 9, 10] для определения электрохимических свойств алюминиевых и цинковых сплавов при квалификационных испытаниях. Методики испытаний, по которым проводится оценка качества протекторных сплавов зарубежными компаниями, могут различаться продолжительностью испытаний и отдельными технологическими нюансами, но условия едины и неизменны уже более 20 лет. В ООО «Газпром ВНИИГАЗ» подготовлена и утверждена внутренняя методика лабораторных испытаний протекторных сплавов [11],

гармонизированная с требованиями NACE TM0190-2006 [9] и DNV-RP-B401 [2].

Однако в технической литературе встречаются данные по характеристикам протекторных сплавов в морской воде различных марок и производителей, в табл. 3 приведены сводные данные сплавов на основе алюминия и цинка.

Анализируя данные, представленные в табл. 3, можно сделать вывод, что сплавы различного химического состава и технологии выплавки могут значительно отличаться друг от друга по своим электрохимическим свойствам (особенно это характерно для алюминиевых сплавов). На характеристики сплава могут влиять как легирующие элементы, например для Al-сплавов – Hg, Mg, In, Sn и др., так и примесные – Si, Cu, Cd, Fe и др., повышающие или снижающие характеристики, соответственно. С учетом многообразия марок протекторных сплавов оценку их качества необходимо осуществлять на основе четких критериев и единой методики испытаний. В ПАО «Газпром» действуют требования [7], приведенные в табл. 2, которые подтверждаются по методике [11]. Технические требования ПАО «Газпром» соответствуют зарубежным стандартам DNV [2] и ISO [3].

Таблица 3. Сводные данные стандартов по возможным электрохимическим характеристикам протекторных сплавов различных марок

Основа протектора	Наименование стандарта	Рабочий электродный потенциал, минус В (х.с.э)	Фактическая токоотдача, А·ч/кг
Алюминий	BS EN 12496:2013 [10]	0,830÷1,090	1500÷2500
	NACE TM0190-2012 [9]	0,940÷1,176	1014÷2949
	NACE SP0176-2007 [6]	1,000÷1100	930÷2600
	ГОСТ 26251-84 [12]	0,840÷1,040	2304÷2352
Цинк	BS EN 12496:2013 [10]	1,000÷1,030	760÷780
	NACE TM0190-2012 [9]	0,969÷1,051	754÷804
	NACE SP0176-2007 [6]	1,000÷1,050	770÷820
	ГОСТ 26251-84 [12]	≤0,970	≥779

Отечественные и зарубежные НД определяют показатели к электрохимическим характеристикам протекторных сплавов для определенной испытательной среды (чистая природная морская вода с соленостью 30 ‰ или искусственная морская вода в соответствии с ASTM D1141 [8]) и не учитывают конкретные условия эксплуатации проектируемого защищаемого сооружения. Поскольку рабочий потенциал сплава влияет на габариты протекторов и шаг их расстановки, а фактическая токоотдача – на массу протектора, очевидно, что без достоверной информации о характеристиках сплавов в конкретных условиях корректно спроектировать систему электрохимической защиты участка трубопровода не представляется возможным. Зарубежные стандарты [2, 3] при проектировании рекомендуют учитывать только температуру морской воды, при этом различая прокладку трубопровода в морской воде или донных грунтах (отложениях). Такой подход к проектированию можно обосновать расположением основных нефтегазовых месторождений в Мировом океане, соленость которого изменяется незначительно, следовательно, требования зарубежных стандартов распространяются практически на все мировые морские объекты. При этом существуют стандарты, регламентирующие свойства протекторных сплавов для применения в конкретном регионе, например стан-

дарт норвежской нефтехимической отрасли NORSOK [13]. В стандарте [13] предъявляются более жесткие требования по сравнению с требованиями ISO, которые, очевидно, обусловлены опытом эксплуатации или дополнительными исследованиями в условиях, максимально близким к эксплуатационным.

Рассматривая географию расположения морских шельфовых трубопроводов России, можно выделить следующие акватории, объединенные сходными условиями:

- Охотское море и прилегающие акватории;
 - акватории Карского, Белого и Баренцева морей;
 - Балтийское море;
 - Каспийское море и Черное море.
- Необходимо дополнительно учитывать особенности, присущие акватории: например, в донных слоях Каспийского и Черного моря присутствует H_2S в различных концентрациях.

Закономерен вопрос: будут ли в конкретных условиях протекторные сплавы обладать теми же параметрами, что при квалификационных испытаниях? И если возможен ответ: «Нет!», то справедливо ли при проектировании системы ЭХЗ в расчетах использовать нормируемые стандартами характеристики сплавов? Таким образом, выявляется необходимость проведения дополнительных испытаний протекторных сплавов для определения их эффективности и параметров, а следовательно, выбора спла-

ва, наиболее полно отвечающего требованиям заказчика. В 1993 г. в требованиях DNV RP-B401 появилось описание рекомендованной процедуры полевых испытаний полноразмерных протекторов в течение 12 месяцев, однако в редакции 2005 г. отмечено, что такие испытания сложны и непрактичны (often not practical), и представлена методика испытаний на образцах в лабораторных условиях.

Например, для проектируемых нефтегазовых объектов Арктического шельфа бассейна Карского моря следует учитывать тот факт, что при общей солености морской воды 20–30 г/л акватории Байдарацкой, Тазовской, Обской губ и Енисейского залива, находящиеся под влиянием крупных материковых рек, содержат более 90 % пресной речной воды, при этом общая соленость воды составляет до 0,5 г/л [14]. Очевидно, что при проектировании морских трубопроводов следует руководствоваться консервативным подходом и оценивать электрохимические свойства протекторных сплавов именно в условиях пресной воды. По аналогии: если предполагается вероятность воздействия других влияющих факторов (особый химический состав воды, наличие растворенного сероводорода, повышенные температуры эксплуатации и пр.), необходим их учет в модельной испытательной среде. Показательными являются результаты сравнительных испытаний

Таблица 4. Электрохимические характеристики протекторных сплавов на основе алюминия при лабораторных испытаниях в различных средах

Наименование сплава	Среда	Рабочий электродный потенциал, минус мВ (х.с.э)	Фактическая токоотдача, А·ч/кг
АП 4*	МВ (35 г/л)	1020	2304
ISO 15589-2**	МВ (35 г/л)	1090	2485
	МВ (18 г/л)	1068	2084
	ПВ (0,2 г/л)	1029	1477
АП4НМ***	МВ (35 г/л)	1167	2559
	ПВ (0,2 г/л)	1359	2713

* Химический состав сплава соответствует требованиям ГОСТ 26251 [12].

** Химический состав сплава соответствует требованиям ISO 15589-2:2012 (Раздел 9.4) [3].

*** Модифицированный сплав АП 4, выпускаемый по ТУ 4113-003-61252951-2015.

алюминиевых и цинковых протекторных сплавов в 2010–2016 гг. в рамках независимых лабораторных исследований ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», представленные в табл. 4 и 5. Исследования проводились при комнатной температуре в модельной чистой морской воде (МВ) различной солёности и содержащей растворённый сероводород (только для сплавов на основе цинка), а также в пресной воде (ПВ) с общим солесодержанием 0,2 г/л. Анализ данных табл. 4 позволяет сделать вывод, что в пресной воде фактическая токоотдача алюминиевых сплавов, состав которых известен более 15 лет, снижается практически на 40 % по сравнению с характеристиками, соответствующими морской воде с солесодержанием 35 г/л. Для новых (модифицированных) сплавов не подтверждена тенденция к снижению характеристик в пресной воде, а зафиксировано улучшение электрохимических показателей, что позволяет рекомендовать применение алюминиевых сплавов в пресных шельфовых акваториях. Среди цинковых протекторных сплавов, промышленно выпускаемых в настоящее время, прослеживается склонность к ухудшению электрохимических свойств при снижении общей солёности воды. При этом в пресной воде цинковый сплав пассивируется, снижается ток в цепи «протектор – защищаемый объект», тем самым не обеспе-

чивается эффективная катодная защита. Дополнительно экспериментально доказано, что наличие сероводорода в воде концентрацией 10 мг/л снижает срок службы протектора из цинкового сплава в 1,7 раза. Представленные экспериментальные результаты доказывают необходимость лабораторной оценки электрохимических характеристик протекторных сплавов в натуральной или модельной эксплуатационной среде. Полученные при испытаниях показатели сплава должны входить в состав исходных данных при проектировании и расчете параметров протекторной защиты. Технологический процесс приготовления протекторного сплава и

его отливки в форму при изготовлении протектора не менее важен, чем химический состав сплава. Температура выплавки протектора влияет на наличие и образование примесных фаз в сплаве, концентрацию, размер включений и их распределение в массе [15]. Скорость охлаждения протектора после отливки, протекающая неравномерно, может влиять на образование внутренних трещин и отслоение сплава от арматурного каркаса. Дополнительным негативным фактором является насыщенность сплава атомарным водородом, который, соединяясь в молекулы, образует пустоты и газовые пузыри. Пространственное расположение арматуры в протек-



Рис. 1. Иллюстрация разрушающего метода контроля браслетного протектора

Таблица 5. Электрохимические характеристики протекторных сплавов на основе цинка при лабораторных испытаниях в различных средах

Наименование сплава	Среда	Рабочий электродный потенциал, минус мВ (х.с.э)	Фактическая токоотдача, А·ч/кг
ЦП 1*	МВ (35 г/л)	946	822
	МВ (18 г/л)	928	772
	МВ (18 г/л) + H ₂ S (10 мг/л)	929	467
	ПВ (0,2 г/л)	908 (701)***	226 746
ISO 15589-2**	МВ (35 г/л)	959	826
	МВ (18 г/л)	961	749
	МВ (18 г/л) + H ₂ S (10 мг/л)	916	476
	ПВ (0,2 г/л)	948	2081

* Химический состав сплава соответствует требованиям ГОСТ 26251 [12] для сплава ЦП-1.

** Химический состав сплава соответствует требованиям ISO 15589-2:2012 (Раздел 9.5) [3].

*** В скобках указан рабочий потенциал цепи «протектор – сталь» через 20 сут экспозиции без наложения внешнего тока.



Рис. 2. Внешний вид образцов протекторных сплавов после лабораторных испытаний

туре и свойства ее металла влияют на плотность охвата сплавом каркаса и надежность их взаимного сцепления. Для контроля качества сплава, его однородности и наличия различных дислокаций и пустот требованиями ПАО «Газпром» [7] регламентирован разрушающий метод (рис. 1), проводимый на готовой продукции в рамках процедур оценки готовности предприятия к производству и поставке протекторов на объекты ПАО «Газпром». При проверке электрохимических параметров протекторов в лабораторных условиях существующие внутренние дефекты в сплаве могут проявиться при визуальном контроле образцов как после испытаний, так и во время их проведения. На рис. 2 представлены образцы протекторного сплава разного качества, прошедшие одинаковый цикл испытаний.

При визуальном осмотре образца «а» выявлен неравномерный износ рабочей поверхности, проявляющийся в избирательном растворении и наличии кратеров на поверхности, в то время как поверхность образца «б» подверглась незначительному растворению, с равномерным выносом металла с поверхности. При этом потеря массы образца «а» превосходила более чем на порядок величины аналогичный показатель образца «б». На сплаве с неоднородной струк-



IV Международный Форум

Valve Industry
Forum & Expo '2017

Промышленная трубопроводная арматура
для нефти, газа, энергетики, химии и ЖКХ



07-09 июня 2017

Россия, Москва

ВДНХ, павильон 75

Под эгидой



Научно-Промышленная
Ассоциация
Арматуростроителей (НПАА)

При поддержке



Торгово-промышленная
палата РФ



Российский союз
промышленников
и предпринимателей (РСИУ)



Европейская Ассоциация
Арматуростроителей
(CEV)



ASTM International
(American Society
for Testing and Materials)

valve-forum.ru

турой и наличием вышеуказанных дефектов параллельно с электрохимическим механизмом выноса металла с рабочей поверхности может протекать механическое осыпание фазовых соединений металла вследствие ускоренного растворения включений и снижения связей между кристаллитами в кристаллической решетке.

Указанные технологические моменты должны быть заранее проработаны производителем протекторов, должна быть подготовлена и утверждена технологическая карта процесса, отдельные этапы которого должны при этом проверяться внутренней службой контроля с последующим документальным оформлением результатов проведенного контроля. Как правило, для каждой плавки производится химический анализ состава сплава, и только при его соответствии регламентам производителя (техническим условиям) или требованиям заказчика может начинаться отливка протекторов. Контроль качества протекторного сплава заказчиком проводится по электрохимическим показателям, подтвержденным при лабораторных испытаниях. Требования ГОСТ 26251-84 [12] в первой редакции определяли обязательность проверки качества сплавов в партии каждые 10 т, однако при подготов-

ке изменений № 1 и 2 это требование исчезло. Таким образом, определение необходимости проверки и ее периодичность возложены на конечного пользователя. В то же время зарубежные стандарты [2–4, 10, 13] содержат требование по проверке электрохимических параметров сплавов каждые 15 т, а если партия составляет менее 15 т, заказчик дополнительно определяет объем необходимых проверок. Представляется оправданным, если каждый производитель протекторов будет регламентировать в технических условиях периодичность подтверждения электрохимических характеристик в специализированных лабораториях, при этом увеличение частоты контроля будет являться для него конкурентным преимуществом.

ВЫВОДЫ

1. При проектировании шельфового трубопровода необходимо осуществить выбор протекторного сплава, отвечающего требованиям заказчика объекта для конкретных условий эксплуатации. Для определения электрохимических параметров протекторных сплавов необходимо проводить исследования в средах, отобранных с мест будущей эксплуатации, или близких к ним по химическому составу модельных средах. Электрохими-

ческие характеристики сплавов, определенные в лабораторных условиях, должны быть использованы при расчете параметров браслетных протекторов.

2. При лабораторных испытаниях протекторных сплавов особое внимание следует уделить оценке склонности сплава к пассивации в испытательной среде в рабочем (замкнутом) режиме (электрическая цепь «сталь – электролит – протектор»), рекомендуемый срок испытаний – не менее 30 сут.

3. Оценка качества изготовления браслетного протектора разрушающим методом должна проводиться на заводе-изготовителе с периодичностью, указанной в ТУ и согласованной с потребителем продукции. При контроле должны быть оценены однородность сплава, наличие пустот (газовых пузырей), внутренних трещин и степень охвата сплавом арматурного каркаса протектора.

4. Потребитель продукции должен внутренними нормативными документами регламентировать периодичность подтверждения поставщиками (производителями) электрохимических характеристик протекторных сплавов при лабораторных испытаниях. Рекомендуемая периодичность – не реже чем один раз для каждых 15 т выплавленного сплава.

Литература:

1. СТО Газпром 2-3.7-050-2006 (DNV-OS-F101). Документы нормативные для проектирования, строительства и эксплуатации объектов ОАО «Газпром». Морской стандарт DNV-OS-F101. Подводные трубопроводные системы.
2. DNV-RP-B401:2010. Проектирование катодной защиты (Cathodic Protection Design).
3. ISO 15589-2:2012. Нефтяная, нефтехимическая и газовая промышленность. Катодная защита систем трубопроводного транспорта. Часть 2. Морские трубопроводы (Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries – Cathodic Protection of Pipeline Transportation Systems. Part 2: Offshore Pipelines).
4. DEP 30.10.73.31. Конструкция систем катодной защиты для береговых подземных трубопроводов.
5. Р Газпром 9.2-038-2014. Защита от коррозии. Методика расчета параметров катодной защиты морских объектов ОАО «Газпром».
6. NACE SP0176-2007. Защита от коррозии стальных стационарных морских сооружений, связанных с добычей нефти (Corrosion Control of Submerged Areas of Permanently Installed Steel Offshore Structures Associated with Petroleum Production).
7. Временные технические требования к протекторам (утв. ОАО «Газпром» 22.04.2011 г.).
8. ASTM D1141-98(2013). Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.
9. NACE TM 0190-2006. Стандартная методика испытаний. Лабораторные испытания алюминиевых протекторных сплавов в гальваностатическом режиме.
10. BS EN 12496:2013. Galvanic Anodes for Cathodic Protection in Seawater and Saline Mud.
11. СТО 31323949-057-2011. Методика лабораторных испытаний электрохимических свойств протекторных сплавов.
12. ГОСТ 26251-84 (с изм. 1 и 2). Протекторы для защиты от коррозии.
13. Норвежский стандарт NORSOK M 503 (2007). Катодная защита.
14. Добровольский А.Д., Залогин Б.С. Моря СССР. М.: Изд-во МГУ, 1982.
15. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986.