

УДК 621.644.2.02.07:620.197.5

Н.Р. ПРОКОПЧУК,
д.х.н., профессор, член-корреспондент
НАН Беларуси, профессор БГТУ,
Минск, Беларусь, tnsippm@belstu.by

В.А. СЕДНИН,
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
«Промышленная теплоэнергетика
и теплотехника» БНТУ,
Минск, Беларусь, vsednin@bntu.by

А.А. АБРАЗОВСКИЙ,
к.т.н., доцент, директор
ООО «Бустер Бел», Минск, Беларусь,
abrazouskiaksei@gmail.com

Н.В. СТРУЦКИЙ,
заместитель начальника управления
систем газоснабжения ГПО «Белтопгаз»,
Минск, Беларусь, nvs@topgas.by

С.Ф. ГОРИЧЕНКО,
начальник транспортной
службы УП «МИНГАЗ»,
Минск, Беларусь,
gsf2003@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕСУРСА ЭКСПЛУАТАЦИИ ЗАЩИТНЫХ МАСТИЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ ПО ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Аннотация

В статье представлены результаты исследования остаточного ресурса защитного мастичного покрытия стальных подземных газопроводов с различными сроками эксплуатации на основании расчета величины энергии активации термоокислительной деструкции. Полученные данные свидетельствуют о том, что прогнозируемый срок службы защитного мастичного покрытия превышает 60 лет.

Ключевые слова: газопровод, энергия активации, термоокислительная деструкция, остаточный ресурс, защитное мастичное покрытие, битум, эксплуатация

Annotation

The article presents the results of the study of the residual life of the protective mastic coating of steel underground gas pipelines with different service lives based on the calculation of the activation energy of thermal-oxidative destruction. The obtained data indicate that the predicted service life of the protective mastic coating exceeds 60 years.

Keywords: gas pipeline, activation energy, thermal destruction, residual life, protective mastic coating, bitumen, operation

*Статья поступила в редакцию
1 июля 2024 года*

Обеспечение потребителей газом, а также эффективная, надежная и безопасная эксплуатация объектов системы газоснабжения являются важнейшими задачами государственного регулирования в области газоснабжения [1]. Под надежностью понимают свойство объекта сохранять во времени в установленных пределах все параметры, характеризующие его способность выполнять требуемые функции в заданных режимах в условиях эксплуатации, технического обслуживания, ремонта и транспортирования [2].

Одним из наиболее слабых с точки зрения механической прочности конструктивных элементов стального подземного газопровода, влияющих на его надежность, является защитное покрытие [3]. В настоящее время предложено несколько подходов к определению состояния защитного покрытия газопроводов [4–9]. Для оценки долговечности полимерных материалов разработан и стандартизирован метод, основанный на определении энергии активации

термоокислительной деструкции [10–12]. Ранее данный метод был нами апробирован при оценке срока эксплуатации подземных газопроводов с различными типами защитных покрытий [13, 14].

Определение энергии активации термоокислительной деструкции

Оценка долговечности полимерных изделий на основании определения энергии активации термоокислительной деструкции основана на функциональной зависимости между энергией активации и долговечностью изделий, изготовленных из полимерных материалов [10]. Под энергией активации понимают избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей основной цепи полимера, под воздействием эксплуата-

ционных факторов (механических, тепловых, химических) и прочих нагрузок (температура окружающей среды, концентрация кислорода и озона воздуха, плотность УФ-излучения, состав химических сред и др.).

Величина энергии активации E_d исследуемого материала устанавливается эмпирически в лабораторных условиях на основе изменения массы навески образца при ее нагреве до температуры 500 °С на дериватографе. Значение E_d находится по данным динамической термогравиметрии методом Бройдо – путем двойного логарифмирования потери массы (Δm) образцом:

$$\ln \left[\ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]. \quad (1)$$

В стандартных условиях эксперимента на дериватограмме отмечаются значения Δm в процентах с точностью до 0,1 % с шагом 10 °С в интервале температур. Затем вычисляется значение двойного логарифма для каждой температуры и строится график линейной зависимости двойного логарифма от обратной температуры T_d с аппроксимацией по методу наименьших квадратов.

Энергия активации рассчитывается по выражению [10]

$$E_d = \operatorname{tg} \varphi \cdot R, \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

где φ – тангенс угла наклона построенной прямой линии к оси ординат; $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

За конечную величину E_d принимают среднее арифметическое значение для трех измерений.

Следовательно, экспериментально определяемая энергия активации термоокислительной деструкции является потенциальным барьером, препятствующим разрушению химических связей в полимере, и определяется качеством материала при тепловом воздействии на него без учета влияния других эксплуатационных факторов.

Исследование долговечности битумных покрытий

Гидроизоляционное (антикоррозионное) мастичное покрытие стальных газопроводов представляет собой композитный материал, в котором армирующим элементом является ткань, а связующим – нефтяной битум. Долговечность таких материалов определяется стойкостью связующего элемента, то есть битума. Это твердый пластичный материал черного цвета, представляющий собой дисперсную систему, образованную несколькими фазами, которые не взаимодействуют между собой химически и практически не смешиваются [15]. Дисперсионной средой (матрицей) битума выступают масла и смолы, дисперсной фазой – асфальтены (высокомолекулярные соединения нефти, представляющие собой продукт полимеризации и конденсации).

Асфальтены не являются связующими. Нефтяные масла – смесь парафинов и нафтеннов. Наличие нескольких групп углеводородов с разнородным составом приводит к тому, что их влияние на свойства битума может отличаться. Так, смолы, занимающие 20–40 мас. % в составе битума,

пластичны даже при комнатной температуре. Парафины же представляют собой смесь твердых углеводородов метилового ряда преимущественно нормального строения (18–35 атомов углерода в молекуле) с молекулярной массой 300–450. Они водостойки и инертны к большинству реагентов [16]. Свойства всех этих компонентов ведут к тому, что при деструкции битум охрупчивается и в покрытии появляются трещины, через которые агрессивная среда попадает на поверхность стальной трубы, вызывая ее коррозию.

На основании химического состава парафина его можно условно отнести к олигомерным (низкомолекулярным) полиэтиленам низкой плотности (ПЭНП).

Долговечность τ полимерных труб для инженерно-технических систем (для ПЭНП) по значению энергии активации термоокислительной деструкции определяют по формуле [10, 11]

$$\tau_{T_0} = \left[10^{-0,144 E_{\text{расч}} - 1,73} \exp \left(\frac{E_{\text{расч}}}{RT_0} \right) \right], \text{ лет}, \quad (3)$$

где T_0 – температура эксплуатации материала, К; $E_{\text{расч}}$ – расчетное значение энергии активации разрушения химических связей в макромолекулах, кДж/моль, определяемое как

$$E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E_{\text{экс.ф.}} \quad (4)$$

Здесь $\Delta E_{\text{экс.ф.}}$ – понижение потенциального барьера разрушения эксплуатационными факторами, кДж/моль.

Для оценки $\Delta E_{\text{экс.ф.}}$ в 2023–2024 годах в ГПО «Белтопгаз» была выполнена работа по оценке состояния и остаточного ресурса гидроизоляционных (антикоррозионных) покрытий стальных подземных газопроводов. В ее рамках исследовались 25 образцов газопроводов с мастичным покрытием со сроком эксплуатации от 20 до 61 года, один образец со свеженанесенным покрытием и один с поврежденной изоляцией (итого 27 образцов).

Для подземных газопроводов величина $\Delta E_{\text{экс.ф.}}$ определялась с учетом [11]:

- внутренних механических напряжений $\Delta E_{\text{мех}}$, обусловленных давлением массы грунта на покрытие (глубина прокладки принята 1,6 м);
 - агрессивности среды $\Delta E_{\text{хим}}$;
 - действия жидкой среды $\Delta E_{\text{ж.ср.}}$ (эффект Ребиндера).
- В результате имеем

$$\Delta E_{\text{экс.ф.}} = \Delta E_{\text{мех.}} + \Delta E_{\text{хим.}} + \Delta E_{\text{ж.ср.}} \quad (5)$$

Внутренние механические напряжения определяются по выражению

$$\Delta E_{\text{мех.}} = \sigma_{\text{вн.}} \gamma, \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{вн.}}$ – внутреннее напряжение в связях олигомерных молекул битума, МПа (согласно расчетным данным превышает 4 МПа); γ – структурно чувствительный коэффициент, характеризующий плотность упаковки олигомерных молекул в битуме; принимается равным 5 кДж/(моль·МПа), так как из-за сложного состава битума расстояния между

олигомерными молекулами, несущими механическую нагрузку, увеличены по сравнению с ПЭНП.

Следовательно, $\Delta E_{\text{мех.}} = \sigma_{\text{вн.}} \gamma = 4 \cdot 5 = 20 \text{ кДж/моль}$.

В свою очередь, $\Delta E_{\text{хим.}}$ не превышает 12 кДж/моль, так как битум – материал относительно стойкий и непроницаемый для воды и водных растворов солей [10], а действие жидкой среды $\Delta E_{\text{ж.ср.}}$ составляет 3 кДж/моль.

Таким образом, для свежего битума, не бывшего в эксплуатации, получаем

$$\Delta E_{\text{эксп.ф.}} = 20 + 12 + 3 = 35 \text{ кДж/моль.}$$

В процессе эксплуатации покрытия битум стареет, его олигомерные молекулы со временем разрушаются. Способность «разорванных» молекул нести механическую нагрузку уменьшается, то есть снижается их $\sigma_{\text{вн.}}$ на пределе достигая 0.

Для дальнейших расчетов принято допущение, что $\sigma_{\text{вн.}}$ изменяется плавно с 4 до 1 МПа (для образцов 1962, 1963 годов ввода), соответственно $\Delta E_{\text{мех.}}$ снижается с 20 до 5 кДж/моль. $\Delta E_{\text{хим.}}$ уменьшается незначительно – с 12 до 11 кДж/моль, $\Delta E_{\text{ж.ср.}}$ остается неизменным – 3 кДж/моль. В результате $\Delta E_{\text{эксп.ф.}}$ снижается с 35 до 19 кДж/моль.

Учет теплового воздействия $T_{\text{э}}$ при эксплуатации мастичных покрытий производится из условия, что среднегодовая температура грунта на глубине 1,6 м для Республики Беларусь составляет +10 °C [17].

Для исследования термических свойств битумных покрытий был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), термоаналитические кривые снимались на приборе Mettler Toledo с модулем TGA/DSC 1H/1600b NETZSCH STA 449C.

Однотипность кривых DSC в интервале 360–410 °C для битумов и ПЭНП дополнительно свидетельствует о применимости уравнения долговечности для ПЭНП при оценке ресурса работоспособности мастичных покрытий.

Условия и результаты экспериментальных испытаний

Условия выполнения измерений стандартные:

- образцы битума без посторонних включений массой в несколько миллиграммов (обычно 5 мг) помещались в унифицированный тигль с крышкой;
- измерение характеристик деструкции проводилось в среде, обедненной кислородом, тем самым моделировался процесс термоокислительной деструкции битумных связующих антикоррозионного покрытия на глубине до 2 м;
- скорость линейного подъема температуры принималась 5 °C/мин в интервале 20–500 °C. В первом приближении интервал температур для испытаний рекомендуется принимать 360–420 °C (для первичного ПЭНП). Из-за меньшей молекулярной массы битумов по сравнению с ПЭНП этот интервал смещается в об-

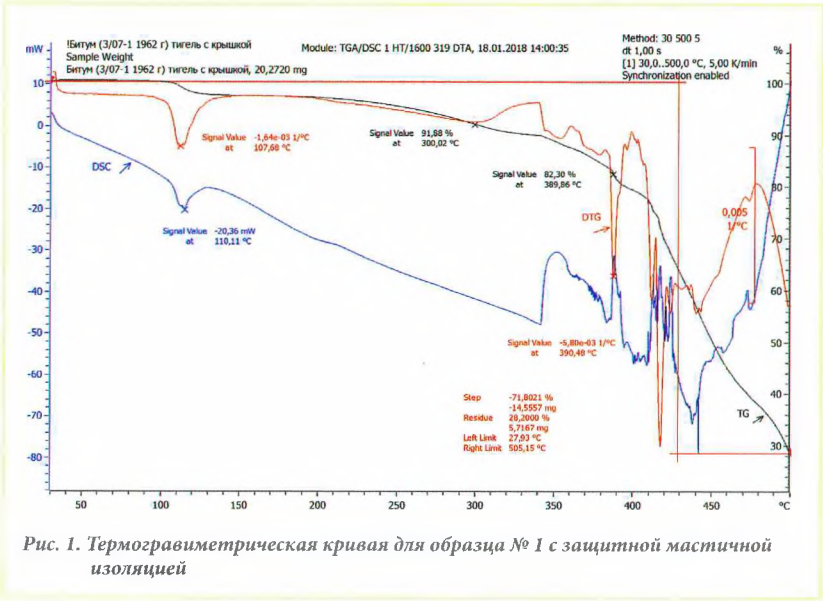


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая для образца № 1 с защитной мастичной изоляцией

Таблица 1. Результаты экспериментальных измерений для образца № 1 с защитной мастичной изоляцией

T, °C	T, K	103/T, K	Δm, %	$\ln \left[\ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]$
340	613	1,631	2,99	-3,495
350	623	1,605	3,87	-3,232
360	633	1,580	4,29	-3,127
370	643	1,555	5,45	-2,882
380	653	1,531	7,29	-2,581
390	663	1,508	9,58	-2,296

ласть 340–400 °C, однако для долго эксплуатируемых покрытий рекомендуется рассматривать область 350–400 °C.

Поскольку битум содержит значительное количество низкомолекулярных продуктов, теряемых образцами до начала разложения олигомерных молекул, которые несут основную механическую нагрузку в связующем компоненте, то необходимо корректно оценивать значение потерь массы Δm. Для этого рассматривается кривая DSC. Удаление низкомолекулярных продуктов происходит с поглощением теплоты и проявляется в виде эндозффектов на кривой DSC.

В то же время термоокислительная деструкция олигомерных молекул протекает с выделением теплоты,

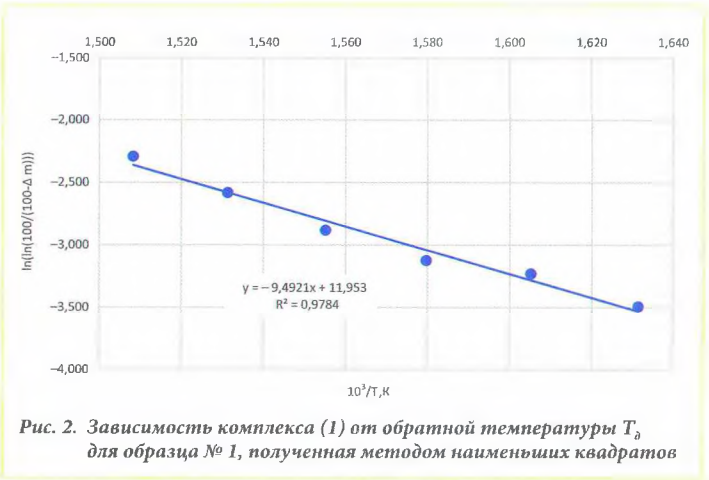


Рис. 2. Зависимость комплекса (1) от обратной температуры T_0^{-1} для образца № 1, полученная методом наименьших квадратов

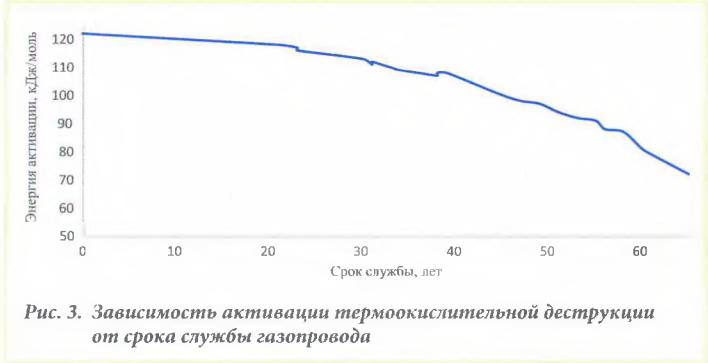


Рис. 3. Зависимость активации термоокислительной деструкции от срока службы газопровода

Таблица 2. Результаты экспериментов для 27 образцов

Номер образца	Год ввода в эксплуатацию	$\Delta E_{\text{эксп.ф.}}$ кДж/моль	E_d кДж/моль	$E_{\text{расч.}}$ кДж/моль	τ_{10° лет
1	1962	20	79	59	4,6
2	1963	20	81	60	5,1
3	1965	21	87	64	7,4
4	1967	21	88	66	9,0
5	1968	21	91	67	9,8
6	1970	21	92	69	11,8
7	1972	21	94	70	13,0
8	1974	21	97	72	15,6
9	1976	22	98	74	18,7
10	1978	23	100	75	20,8
11	1981	23	104	76	23,1
12	1981	23	104	76	23,1
13	1984	24	108	77	24,9
14	1985	24	108	78	27,7
15	1985	24	107	78	27,7
16	1987	25	108	79	30,0
7	1989	25	109	79	30,0
8	1990	26	110	80	33,2
19	1991	26	111	80	33,2
20	1992	27	112	80	33,2
21	1992	27	111	80	33,2
22	1993	28	113	81	36,6
23	2000	30	116	82	39,8
24	2000	30	117	82	39,8
25	2002	30	118	83	43,8
26	Свежее покрытие	35	122	87	63,7
27	Поврежд. покрытие	19	72	53	2,7

что на кривой DSC выражается в виде интенсивных экзотермических пиков. За начальную температуру интервала для расчета E_d принимается температура в момент начала проявления этих пиков, при этом потери массы образцами битумов до достижения этой температуры не учитываются. К потерям массы Δm в интервале 360–410 °C может добавляться до 10–15 мас. % испарившихся низкомолекулярных соединений. Чем больше срок эксплуатации битумных покрытий, тем глубже деструктивные

процессы в битумах и тем больше будет выделяться низкомолекулярных продуктов.

На рисунке 1 приведена термогравиметрическая кривая для образца № 1, взятого с газопровода, введенного в эксплуатацию в 1962 году. Результаты измерений и их обработки для данного образца приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Значение энергии активации по (2) составило $E_d = 9,49 \cdot 8,31 = 78,9$ кДж/моль, а для долговечности (остаточного временного ресурса) согласно (3) имеем

$$\tau_{10^\circ} = \left[10^{-0,144 E_{\text{расч}} - 1,73} \exp \left(\frac{E_{\text{расч}}}{RT_3} \right) \right] = \\ = \left[10^{-0,144 \cdot 59 - 1,73} \cdot e^{\frac{59}{2,352}} \right] = 4,6 \text{ года.}$$

Результаты экспериментов для всех образцов сведены в таблице 2. Зависимость E_d от длительности эксплуатации представлена на рисунке 3.

Статистическая обработка экспериментальных данных была выполнена с помощью программного продукта Statgraphics Centurion XVI. В результате установлена функциональная зависимость срока эксплуатации газопровода (долговечности битумного покрытия) от энергии активации термоокислительной деструкции покрытий:

$$\tau_{10^\circ} = 0,0399 e^{0,0606 \cdot E_d^{\text{энерг}}} \tag{7}$$

В заключение следует отметить, что зависимости получены с допущением, что известное уравнение долговечности ПЭНП справедливо и для битумов, а действующие на битумы эксплуатационные факторы снижают внутренние напряжения в олигомерных молекулах битумов в результате деструкции во времени с 35 до 19 кДж/моль.

Выводы

В рамках выполнения программы научно-исследовательских работ ГПО «Белтопгаз» проведены исследования по оценке состояния и остаточного ресурса изоляционных покрытий стальных подземных газопроводов. На базе представительной выборки подземных газопроводов с мастичным покрытием со сроком эксплуатации в диапазоне от 20 до 61 года были получены образцы для проведения испытаний.

На основании предварительного анализа химического состава нефтяных битумов, представляющих основу композитного покрытия газопроводов, обосновано их сходство с олигомерным (низкомолекулярным) полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). Это позволило взять за основу оценки долговечности мастичных покрытий газопроводов методологический подход к определению энергии активации термоокислительной деструкции, широко апробированный для ПЭНП.

Для исследования термических свойств битумных покрытий был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Однотипность характера

кривых DSC в интервале 360–410 °С для битумов и ПЭНП подтвердила применимость уравнения долговечности для ПЭНП при оценке ресурса работоспособности мастичных покрытий.

Статистическая обработка полученных экспериментальных данных, выполненная с помощью программ-

ного продукта Statgraphics Centurion XVI, подтвердила взаимосвязь величины E_d с длительностью эксплуатации и позволила представить эту взаимосвязь в виде экспоненциального уравнения зависимости долговечности битумного покрытия от энергии активации термоокислительной деструкции.

Список литературы

1. О газоснабжении [Электронный ресурс]: Закон Респ. Беларусь от 4 янв. 2003 г. № 176-З: в ред. от 24 мая 2021 г. № 111-З // КонсультантПлюс. Беларусь / ООО «ЮрСпектр», Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2021.
2. Надежность в технике. Термины и определения: ГОСТ 27.002-89. – Введ. 01.07.1990. – М.: Институт машиноведения АН СССР, 1990. – 32 с.
3. Романюк, В.Н. Оценка общего уровня повреждаемости изоляционных покрытий стальных подземных распределительных газопроводов [Электронный ресурс] / В.Н. Романюк, Н.В. Струцкий // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. Ф. Строительство. Прикладные науки. – 2022. – № 14. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-obschego-urovnya-povrezhdaemosti-izolyatsionnyh-pokrytiy-stalnyh-podzemnyh-raspredeletelnyh-gazoprovodov>. – Дата доступа: 29.03.2024.
4. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии: ГОСТ 9.602-2016. – Взамен ГОСТ 9.602-1989; введ. 01.06.2017. – М.: Стандартинформ, 2016. – 87 с.
5. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии: ГОСТ Р 51164-98. – Введ. 01.07.1999. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 41 с.
6. Никулин, С.А. Разработка методики оценки состояния изоляционного покрытия участка нефтегазопровода [Электронный ресурс] / С.А. Никулин, Е.Л. Карнаевский, А.Н. Воробьев // ТЕРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ. – 2020. – № 1–2. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-metodikotsenki-sostoyaniya-izolyatsionnogo-pokrytiya-uchastka-neftegazoprovoda>. – Дата доступа: 29.03.2024.
7. Седнин, В.А. Исследование переходного сопротивления изоляционных покрытий подземных газопроводов методом катодной поляризации / В.А. Седнин [и др.] // Энергетическая стратегия. – 2023. – № 4 (94). – С. 44–48.
8. Методика определения остаточного ресурса изоляционных покрытий подземных трубопроводов: РД 39Р-00147105-025-02. – Введ. 01.11.2002. – Уфа: Монография, 2002. – 11 с.
9. Абразовский, А.А. Оценка влияния эксплуатационных факторов на состояние изоляционного покрытия стальных газопроводов / А.А. Абразовский [и др.] // Надежность и безопасность магистрального трубопроводного транспорта: тез. докл. X междунар. науч.-техн. конф., Новополюцк, 8–9 дек. 2022 г. / Полоц. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой; редкол.: В.К. Липский [и др.]. – Новополюцк, 2022. – С. 41.
10. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. – Введ. 01.01.2003 (впервые). – Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2002. – 8 с.
11. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности труб полимерных для инженерно-технических систем: СТБ 1333.2-2002. – Введ. 01.01.2003 (впервые). – Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2002. – 8 с.
12. Прокопчук, Н.Р. Оценка долговечности полимерных изделий / Н.Р. Прокопчук // Стандартизация. – 2008. – № 1. – С. 41–45.
13. Седнин, В.А. Оценка срока эксплуатации газопровода по энергии активации термоокислительной деструкции изоляционного покрытия / В.А. Седнин [и др.] // Энергетическая стратегия. – 2021. – № 6 (84). – С. 45–48.
14. Абразовский, А.А. Оценка срока эксплуатации подземного стального газопровода по энергии активации термоокислительной деструкции изоляционного покрытия / А.А. Абразовский // Безопасность в чрезвычайных ситуациях – 2022: материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 23 июня 2022 г. – Минск, 2022. – С. 9–13.
15. Состав нефтяных битумов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bitumtek.ru>. – Дата доступа: 28.08.2019.
16. Парафин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Парафин>. – Дата доступа: 28.08.2021.
17. Расчет температур грунта на заданной глубине. Таблица температур грунта на различных глубинах из источника «в помощь работнику газовой промышленности» еще времен СССР [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bim-proektstroy.ru>. – Дата доступа: 22.01.2022.

НОВОЕ ИЗДАНИЕ

ПРАВИЛА по охране труда при холодной обработке металлов

Утверждены постановлением Министерства труда и социальной защиты Республики Беларусь и Министерства промышленности Республики Беларусь 25 апреля 2024 г. № 24/11. Введены в действие 30 июля 2024 г.



ОЗНАКОМИТЬСЯ

с документами можно
в ЭИС «Энергодокумент»
energodoc.by

ЗАКАЗАТЬ

- в редакции по телефонам:
+375 17 286-08-28 (многоканальный)
+375 29 399-11-04, +375 33 319-11-04
- на сайте energodoc.by