

РЕФЕРАТ

Отчет 154 с., 2 табл., 3 рис., 13 источн.

ГАЗОПРОВОДЫ ПОДЗЕМНОГО ЗАЛЕГАНИЯ, СТАЛЬНЫЕ ТРУБЫ, БИТУМНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ДОЛГОВЕЧНОСТЬ, ОСТАТОЧНЫЙ РЕСУРС РАБОТОСПОСОБНОСТИ, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ФАКТОРЫ, ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ TG, DSC, DTG, МЕТОД БРАЙДО

Объектом исследования являются битумные антикоррозионные покрытия стальных газопроводов подземного залегания, эксплуатирующиеся с 1960 по 2022 годы в различных районах Республики Беларусь.

Инструмент исследования – термоаналитическая установка Mettler Toledo (Швейцария).

Цель научно-исследовательской работы – установление зависимости долговечности (остаточного ресурса работоспособности) битумных антикоррозионных покрытий стальных газопроводов подземного залегания от энергии активации их термоокислительной деструкции.

В НИР существенно развита методика расчета энергии активации (потенциального барьера) термоокислительной деструкции битумов E_d по данным динамической термогравиметрии методом Брайдо.

Впервые экспериментально установлена и теоретически обоснована зависимость параметра E_d от времени и условий старения битумных покрытий стальных газопроводов в процессе их эксплуатации в различных районах Республики Беларусь.

Впервые построена зависимость остаточный ресурс работоспособности (OR) – E_d , имеющая экспоненциальный характер, математической обработкой которой получена аналитическая формула, позволяющая с достаточной точностью прогнозировать OR битумного покрытия любого срока эксплуатации по значению E_d , определенному усовершенствованным экспресс-методом. Показано, что максимальная долговечность не бывшего в эксплуатации покрытия составляет 72 года. Отсюда следует, что остаточный ресурс (долговечность) битумных покрытий газопроводов, введенных в эксплуатацию в 1960 году, составляет 8 лет.

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация объектов газораспределительной системы и газопотребления осуществляется в соответствии с требованиями законодательства в области промышленной безопасности [1–3] и включает в том числе техническое диагностирование газопроводов. Цель технического диагностирования – определение технического состояния газопровода и установление ресурса его дальнейшей эксплуатации. Стальные газопроводы подземного залегания с битумным антикоррозионными покрытиями вводились в эксплуатацию в РБ с 1960 г. по 2005 годы. Их техническое диагностирование должно производиться по истечении 40 лет после ввода их в эксплуатацию [2]. Срок эксплуатации подземных газопроводов назначается по срокам службы защитных покрытий, при этом он должен быть не менее 50 лет [3]. К настоящему времени суммарная протяженность газопроводов, эксплуатирующихся 50 лет и более, составляет более 10 тыс. км.

Для оценки остаточного ресурса работоспособности (долговечности) защитного битумного покрытия в последние годы применяют метод, основанный на определении времени, в течение которого величина его переходного сопротивления снижается до предельно допустимого значения [4]. Предельный срок службы защитного покрытия (в годах) может быть вычислен по формуле:

$$t_n = \frac{1}{\alpha} * \ln \frac{R_n}{R_{np}}, \quad (1)$$

где R_n и R_{np} – начальное и предельно допустимое значения переходного электрического сопротивления в $\text{Ом}^*\text{м}^2$;

α – постоянная времени старения покрытия, год⁻¹. Данная формула соответствует экспоненциальной зависимости изменения защитных свойств покрытия трубопровода о срока его службы [4]. R_n в зависимости от типа и конструкции покрытия определяется по [5] или данными изготовителя. При этом R_n должно быть не менее 400 $\text{Ом}^*\text{м}^2$, а $\alpha = 0,125 \text{ год}^{-1}$.

Правильная и своевременная оценка остаточного ресурса работоспособности битумного защитного покрытия крайне важна. По истечении ресурса работоспособности, защитное покрытие теряет свою целостность из-за деструкции битумного связующего. В покрытии появляются трещины, через которые вода, водные растворы (электролиты) проникают к поверхности стальных труб, вызывая их коррозию. При этом электрохимический процесс коррозии может протекать весьма быстро. Нами [6] впервые предложен оригинальный подход по оценке срока эксплуатации газопроводов по энергии активации термоокислительной деструкции изоляционного покрытия. Результаты проведенных экспериментов свидетельствовали о том, что прогнозируемый срок эксплуатации подземных стальных газопроводов превышает 50 лет. Стала очевидной необходимость проведения расширенных, углубленных исследований на широком круге объектов, отличающихся в широком диапазоне времени ввода в эксплуатацию газопроводов в различных регионах залегания в РБ.

1 Методическая часть

1.1 Экспресс-метод определения долговечности

Существует хорошо зарекомендовавший себя за два десятилетия экспресс-метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов [7, 8]. Метод определения долговечности полимерных материалов основан на взаимосвязи между долговечностью и значением энергии активации, определяемой качеством материала и уменьшающейся под воздействием эксплуатационных факторов. Энергия активации термоокислительной деструкции E_d – избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей, образующих основную полимерную цепь, под воздействием эксплуатационных факторов (тепло, кислород и озон воздуха, УФ-излучение Солнца, химические агрессивные среды, механические нагрузки и др.) Ранее, например, при оценке долговечности труб полимерных для инженерно-технических систем [8] определялось значение E_d на материалах из новых, не бывших в эксплуатации труб. Эксплуатационные факторы (температура и давление жидкости) были жестко зафиксированы соответствующими нормативными документами. Это позволяло оценивать снижение параметра E_d эксплуатационными факторами на величину $\Delta E_{\text{э.ф.}}$. В уравнении долговечности использовалась величина $\Delta E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E_{\text{э.ф.}}$. В результате расчетов получались реальные значения долговечности, подтверждаемые на практике.

Однако этот подход применить для битумных антикоррозийных покрытий стальных газопроводов подземного залегания оказалось затруднительным из-за невозможности корректного определения $\Delta E_{\text{э.ф.}}$. Оценить эксплуатационные факторы (температуру, механические воздействия, действие химических агрессивных сред и др.) даже в первом приближении возможно с рядом допущений [6]. Температура битумного покрытия +10 °C в значительной степени условная, т. к. не на всех участках глубина залегания газопровода 1,6 м [9]. Очевидно также, что температура газа внутри стальных труб в течение десятков лет в разных районах РБ не может быть постоянной и равной конкретно +10 °C. Механические напряжения, зависящие от глубины залегания труб, их диаметра и плотности грунта также разные, трудно учитываемые. Еще сложнее учесть воздействие на битумные покрытия за долгие годы водных растворов солей. Кроме того, применение уравнения долговечности для полиэтилена низкой плотности ПЭНП [8] в случае битумных покрытий в значительной степени условно, т. к. химический состав битума не соответствует химическому составу полиэтилена [10, 11].

В связи с изложенным возникла необходимость впервые применить другой подход для оценки долговечности (остаточного ресурса работоспособности – ОР) бывших в эксплуатации разное количество лет битумных покрытий. Новый подход основан на установлении зависимости ОР – E_d . Аналитический характер этой экспоненциальной зависимости (ее

точность) зависит от числа точек на ней, т.е. от числа образцов. Чем больше образцов с разными сроками эксплуатации (Ср Э), тем выше точность построения экспоненты, тем с меньшей погрешностью выводится уравнение зависимости ОР – Е_д. Долговечность свежего, не бывшего в эксплуатации битума, оцененная при подстановке значения Е_д в уравнение для ПЭНП, принимается равной 72 года. Срок эксплуатации: 2024 г. (время отбора образцов) минус год ввода газопровода в эксплуатацию. Тогда остаточный ресурс работоспособности равен ОР = 72 – Ср Э. При этом в новом подходе используется универсальность параметра Е_д, его способность адекватно понижаться под воздействием эксплуатационных факторов, даже неизвестных для экспериментатора.

Согласно [12] Е_д = Е_{х.св.} + Е_{м.вз.}, где Е_{х.св.} – энергия химических связей внутри молекул; Е_{м.вз.} – энергия межмолекулярных взаимодействий.

В процессе эксплуатации битумных покрытий они стареют тем больше, чем длительнее срок их эксплуатации. В результате воздействия всех видов эксплуатационных факторов постепенно снижается молекулярная масса олигомерных молекул битума, что приводит к адекватному снижению межмолекулярных взаимодействий Е_{м.вз.} (чем короче фрагменты молекул битума, тем меньше Е_{м.вз.}). Изначально пластичный битум постепенно охрупчивается. При приближении срока эксплуатации, соответствующему ОР близкому к нулю, образец полностью состарившегося битума рассыпается в руках, т.к. Е_{м.вз.} близка к нулю. Значение Е_д при этом будет соответствовать Е_{х.св.}.

Изложенный подход можно объяснить с позиции химической физики окисления полимеров [13]. Олигомерные молекулы битума с ограниченной молекулярной подвижностью (с большими межмолекулярными взаимодействиями) в большей степени сопротивляются окислительной деструкции: константы скорости передачи кинетических цепей по реакции $\text{POO}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\circ$ на эти молекулы значительно ниже. В полимерах с малой подвижностью звеньев цепей реакционная способность в процессах термоокислительной деструкции определяется не только свойствами электронных оболочек атомов, образующих химические связи, но и их прочностью. Одной из предпочтительных моделей, объясняющих это явление, является модель запаздывания гибридизации [13]. Так при отрыве атома водорода от атома углерода (см. схему реакции) в полимерной цепи происходит изменение гибридизации атома углерода, которое сопровождается изменением валентных углов и длин связей. В изолированных макромолекулах (без межмолекулярных взаимодействий) с большей их подвижностью оба акта – отрыв атома водорода и перегибридизация происходят одновременно, синхронно, а в полимерной матрице с большими межмолекулярными взаимодействиями эти акты разъединены во времени. Перегибридизация, скорость которой лимитируется структурной релаксацией, запаздывает относительно акта переноса атома водорода. Это эквивалентно увеличению истинной энергии активации, т.к. за время релаксации не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного,

оптимального строения, в результате процесс протекает по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии, т. е. $E_d = E_{x,sv} + E_{m,vz}$.

Таким образом, в процессе эксплуатации газопроводов подземного залегания все эксплуатационные факторы, действующие на битумные покрытия, будут понижать межмолекулярные взаимодействия ($E_{m,vz}$), что будет автоматически учитываться соответствующим понижением параметра E_d . Минимальному значению параметра E_d будет соответствовать образец со значением $E_{m,vz} = 0$ (с максимально возможным сроком эксплуатации, при котором образец битума при малейшем механическом воздействии рассыпается на мелкие частицы). Построенная зависимость $OP - E_d$ будет соответствовать реальной кинетике процесса старения защитных битумных покрытий во время их эксплуатации.