

Оценка коррозионной агрессивности ландшафтов криолитозоны

М.А. Великоцкий, В.П. Марахтанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Реферат

Показано, что существующие представления о влиянии различных природных факторов на коррозию металла применительно к стальным трубопроводам в криолитозоне необходимо скорректировать с учетом допущения здесь возможности активной коррозии, а также специфики самих трубопроводов, являющихся макросистемами по отношению к элементарным составляющим коррозионного процесса. Установлена тесная связь пространственного развития язвенной коррозии вдоль газопровода с неоднородностью условий аэрации в окружающих его ландшафтах. В соответствии с этим, в качестве основного показателя коррозионной агрессивности ландшафтов предлагается использовать величину стандартного отклонения значений окислительно-восстановительного потенциала (ΔEh).

Ключевые Слова: Дифференцированная аэрация; коррозия трубопроводов; ландшафты криолитозоны; макросистемная электрохимическая модель.

Вопрос о степени коррозионной опасности грунтов криолитозоны для стальных трубопроводов до сих пор является дискуссионным. Ранее бытовало мнение, что отсутствие воды в жидкой фазе мерзлых грунтов и их низкие температуры способны способствовать полному химическому покою. Например, А.А. Сауков отмечал, что, в соответствии с теорией Вант-Гоффа – Оствальда, при температуре около 0°C должно происходить бесконечное замедление природных химических реакций [Сауков 1951]. Н.М.Страхов высказал аналогичное мнение: согласно закону Вант-Гоффа – Оствальда скорость химических реакций с понижением температуры на 10°C уменьшается вдвое, поэтому можно утверждать, что низкие температуры среды в полярных районах вызывают резкое подавление химических процессов [Страхов 1960].

Ошибочность такого представления заключалась в недоучете присутствия в связных мерзлых грунтах (глинах, суглинках, супесях) незамерзшей воды [Ершов 1986]. Незамерзшая вода вместе с растворенной в ней углекислотой способствует электрохимической коррозии в мерзлых грунтах. Сезонно-талые грунты криолитозоны также коррозионно активны из-за высокого содержания ионов H^+ и растворенных органических веществ. Особо следует отметить, что по подземным газопроводам часто транспортируется теплый газ (с температурой до 20°C и выше), благодаря чему вокруг трубы даже в зимний период могут существовать ореолы оттаивания, в которых условия увлажнения и химический состав аналогичны грунтам сезонно-талого слоя криолитозоны.

Для оценки коррозионной агрессивности грунтов используется большое количество показателей: гранулометрический состав грунтов, влажность, ионный состав водной вытяжки, электрическое сопротивление грунтов (ρ), кислотность (pH), концентрация молекулярного водорода (rH_2), окислительно-восстановительный потенциал (Eh) [ГОСТ... 1989]. Однако в криолитозоне не все показатели имеют одинаковую значимость для оценки активности коррозии.

Сезонно-талые грунты в области криолитозоны характеризуются повышенной влажностью. Повышенная влажность грунтов предопределяет низкое ρ , что, согласно [ГОСТ... 1989], является показателем высокой

коррозионной агрессивности. Однако этот критерий часто малоэффективен для оценки коррозионной агрессивности грунтов криолитозоны.

Грунты криолитозоны характеризуются слабокислыми и кислыми условиями среды (pH ниже 6). Этот показатель очень важен, но также недостаточен для однозначного суждения о коррозионной агрессивности грунтов.

Показатель концентрации молекулярного водорода (rH_2) обычно используется биологами для оценки условий жизнедеятельности сульфат-редуцирующих или сероводородных бактерий. В тундре при низких температурах сероводородные бактерии мало активны, но в грунтах вокруг трубопровода с теплым газом весьма жизнедеятельны. Поэтому данный показатель в ряде случаев можно применять для оценки коррозионной агрессивности грунтов.

Наиболее важным показателем коррозионной активности грунтов криолитозоны является окислительно-восстановительный потенциал Eh , роль которого до настоящего времени недостаточно оценена. Общепринятым считается, что величина Eh зависит только от степени аэрации грунтов и pH , однако на него влияют также и влажность грунтов, их ионный состав, электропроводность и активность сероводородных бактерий. Поэтому Eh можно считать интегральным показателем коррозионной активности грунтов криолитозоны.

Первым окислительно-восстановительный потенциал для оценки коррозионной агрессивности грунтов применил Лоркинг в Австралии [Эванс 1962]. Он находил коррозионную агрессивность почвы в зависимости от Eh и pH по диаграммам Пурбэ [Pourbaix 1963] при условии отсутствия сероводородных бактерий. Большое внимание влиянию окислительно-восстановительного потенциала на коррозию уделял И.А.Денисон [Денисон 1963]. По его данным, основным фактором, определяющим изменение скорости коррозии во времени, является степень аэрации почв. В почвах, с окислительными свойствами, скорость глубинной коррозии со временем быстро снижается, а в восстановительной среде пропорциональна длительности испытаний. Согласно Денисону [1963], сильная коррозия железа должна происходить в почвах, где аэрация ограничена (в глинах или на болотах), а в хорошо

аэрируемой почве все металлы достаточно коррозионно стойки. В качестве критерия для оценки коррозионной агрессивности грунтов используется абсолютная величина окислительно-восстановительного потенциала [Стрижевский 1986]. При этом высокие значения Eh свидетельствуют о низкой коррозионной активности грунтов, а величины, близкие к нулю и отрицательные - о повышено агрессивной и весьма агрессивной среде [Стрижевский 1986].

Выводы всех вышеперечисленных авторов сделаны на основе изучения электрохимических моделей типа микроэлементов, в то время как трубопровод вместе с вмещающим его грунтом является макросистемой, где возможны несколько иные закономерности по сравнению с теми, что изложены выше. Поэтому представляло научный и практический интерес выполнить соответствующие исследования в реальных природных условиях криолитозоны севера Западной Сибири с развитой сетью газотранспортных систем.

С 2000 по 2009 гг. авторами на газовом месторождении Медвежье проводилось обследование газотранспортных

систем, проложенных в пределах ландшафтов криолитозоны (тундры, лесотундры и северной тайги) Особое внимание было уделено коррозионному износу труб (наружной коррозии) в ландшафтах различного типа. Предварительно было выполнено ландшафтное районирование территории. На основе дешифрирования аэро- и космических фотоматериалов выявлено 24 вида различных урочищ, которые объединяются в 4 группы (ландшафтные типы): лесные, тундровые, болотные и торфяные [Марахтанов и др. 2011]. Эти ландшафтные типы существенно различаются по комплексу свойств грунтов, влияющих на коррозию металла газопровода: литологическому составу, влажности, химическому составу и температуре. В полевых условиях была выявлена глубина коррозии стальных труб и отобраны образцы грунтов для оценки их коррозионной агрессивности. Образцы исследовались в аналитической лаборатории почвенно-экологической станции Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН в г. Пущино Московской области. Некоторые результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики грунтов (Eh , pH , ρ) по ландшафтным типам и глубины коррозионных язв в металле газопровода.

№№ п/п	Ландшафтный тип	Eh , мв	pH	ρ , ом.м	Глубина коррозии, мм	№№ п/п	Ландшафтный тип	Eh , мв	pH	ρ , ом.м	Глубина коррозии, мм
1	лес	319	5,3	4	2	31	торфяник	309	3,9	-	1
2		239	6,4	12	0,5	32		255	5,8	1	0
3		185	5,9	7	0	33		44	5	61	2
4		246	6,2	11	1	34		64	6,4	6	0
5		103	6,3	3	3	35		56	6,1	5	0,1
6		152	5,8	14	0	36		64	5,7	2	0,5
7		222	5,9	64	0	37		64	5,8	3	2
8		209	5,8	49	0,1	38		65	6,7	4	0
9		215	5,2	12	0	39		250	6,4	11	0
10	216	5,2	55	0	40	371	3,8	-	1		
11	тундра	282	5,4	6	1,5	41	болото	330	4,6	2	1
12		72	5,4	9	0	42		325	4,6	17	0
13		259	6	4	0	43		236	6,4	12	0,5
14		287	5,4	3	0	44		179	5,3	14	0
15		285	5,6	10	0	45		168	5,4	-	0,5
16		287	5,2	12	0	46		48	4	-	1
17		311	5,1	54	0	47		88	6	-	2
18		173	6,2	15	0	48		38	4,5	58	2,5
19		161	5,2	4	0	49		210	5,7	13	0
20		230	5,8	16	1,5	50		37	3,5	9	0
21		213	5,5	39	0	51		136	5,3	75	0,1
22		166	5,7	27	0	52		88	5	-	2
23		215	6,2	-	0	53		69	4	9	3
24		209	5,5	19	0	54		46	4,4	6	0
25		202	6	-	3	55		72	5,8	2	0
26		97	5,2	-	1	56		75	5,5	-	1
27		90	5,5	5	0	57		81	5,3	14	0
28		104	5,4	14	0	58		37	4,6	-	0,1
29		98	5,5	6	1,5	59		50	3,3	-	2
30		116	5,3	3	0,5	-		-	-	-	-

По данным, представленным в табл. 1, была предпринята попытка установить связь между показателями Eh , pH и ρ и глубиной коррозионных язв в металле газопровода. Результаты показали практическое отсутствие такой связи. Для примера приведем график на рис.1. Связь между глубиной коррозии (H) и величиной Eh (рис.1) может быть аппроксимирована приближенной формулой $H \approx -0,0014Eh + 1,49$. При этом коэффициент корреляции $r = -0,22$, что свидетельствует о практическом отсутствии связи. У других показателей (pH и ρ) корреляция с коррозией еще ниже.

Приведенные нами данные позволяют считать, что выводы сделанные для электрохимических моделей типа микроэлементов необходимо применять к трубопроводам с особой осторожностью, т.к. трубопроводы совместно с вмещающими их грунтами в электрохимическом отношении представляют собой макросистемы, состоящие из отдельных микроэлементов. Электрические токи на макросистемах появляются за счет дифференциальной аэрации между грунтами, различающихся по воздухопроницаемости (пески – глины) или в рельефе, между поверхностями с разными условиями увлажнения (низины - возвышенности, кочки – межкочечья). Эти токи подавляют токи малых систем и являются главными коррозионными токами, предопределяющими существование ландшафтных коррозионных зон.

Впервые идею о роли дифференциальной аэрации в коррозии металла высказал Эванс в 1923 г. По его мнению, различный доступ кислорода к трубе, может вызвать между различными грунтами разность электрических потенциалов до 0,9 вольт и быть главной причиной коррозионных процессов [Эванс 1962].

В России Н.Д.Томашов, Ю.Н. Михайловский, развивая эту идею, считали правильным говорить не о коррозионной активности отдельного грунта или грунтов определенного участка трассы, а о коррозионной активности трубопровода в целом [Михайловский & Томашов 1958]. Е.А.Никитенко, отмечал, что рельеф, как и растительность, предопределяют различную увлажненность грунтов по трассе, что влияет на доступ кислорода к трубопроводу и величину разности потенциалов «труба – земля» вдоль газопровода [Никитенко 1965]. Э.П. Мингалев установил, что развитие очагов локальной коррозии на нефтепроводах в торфяниках Западной Сибири связано с местными парами аэрации и что наиболее глубокие коррозионные каверны приурочены к участкам с максимальной разностью потенциалов нефтепровода труба-земля: от $-0,48$ до $-0,68$ вольт [Мингалев 1976].

Таким образом, чем больше неоднородность в пределах какого-либо ландшафтного типа факторов, определяющих степень аэрации (т.е. чем значительнее здесь дифференциация аэрации), тем более коррозионно опасным должен быть данный ландшафтный тип. Поскольку

существует тесная связь между степенью аэрации и величиной окислительно-восстановительного потенциала, постольку степень неравномерности распределения величины Eh вдоль трубопровода может иметь решающее значение для коррозии металла, из которого он изготовлен.

Для подтверждения этой идеи нами были использованы данные о величине Eh в разных ландшафтных типах (таблица 1), а также результаты обследования технического состояния газопроводов межпромышленного коллектора газового месторождения Медвежье общей протяженностью 140 км (таблица 2).

По данным табл. 1 были рассчитаны значения стандартного отклонения величины Eh , показывающего, насколько широко разбросаны точки данных относительно их среднего значения. Величина стандартного отклонения (ΔEh) рассчитывалась для каждого ландшафтного типа по формуле:

$$\Delta Eh = \sqrt{\frac{\sum (Eh - \overline{Eh})^2}{(n - 1)}} \quad (1),$$

где \overline{Eh} - среднее значение для данного ландшафтного типа, n - количество данных. Полученные результаты представлены в табл. 3, куда, помимо этого, помещены значения N из табл.2.

Данные табл. 3 представлены графически на рис.2. Как видно из рисунка, между ΔU и N существует тесная связь (коэффициент корреляции 0,96), которая аппроксимируется параболической зависимостью:

$$N \approx 0,00733\Delta U^2 - 0,815\Delta U + 24 \quad (2)$$

Помимо ΔEh , нами сопоставлялись с величиной N также и стандартные отклонения других показателей из табл. 1: ΔpH , и $\Delta \rho$. Однако в этих случаях заметной связи обнаружено не было.

Таким образом, по нашим данным коррозия металлических трубопроводов в криолитозоне наиболее активно протекает в урочищах с частым чередованием осушенных (с высоким Eh) и обводненных (с низким Eh) участков – на болотах и в торфяниках. Помимо этого, может сказаться неоднородность мерзлотных условий, проявляющаяся в чередовании мерзлых и талых грунтов. В лесных урочищах установлены наименьшее колебание величины Eh , вследствие чего коррозионные процессы наименее активны. Выявленная закономерность показывает, что факторы аэрации грунтов имеют тесную связь с ландшафтными условиями территорий, по которым проложен трубопровод.

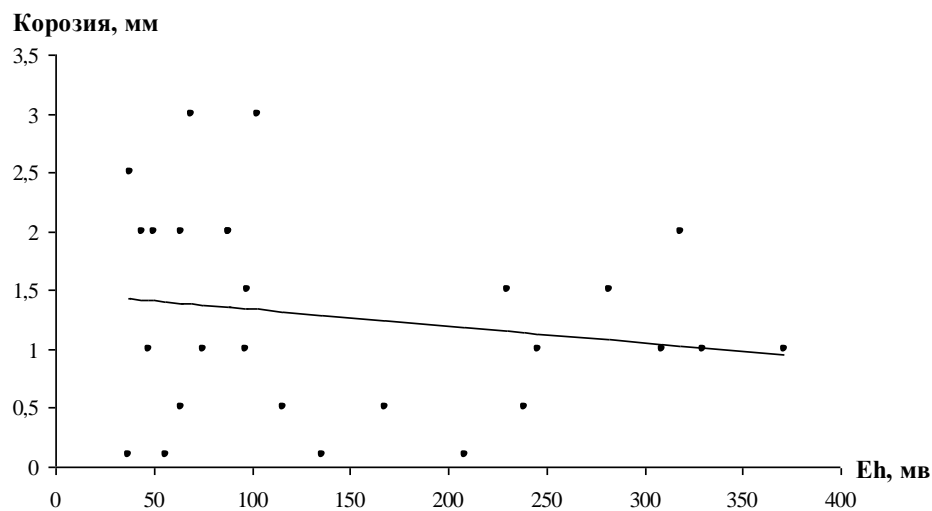
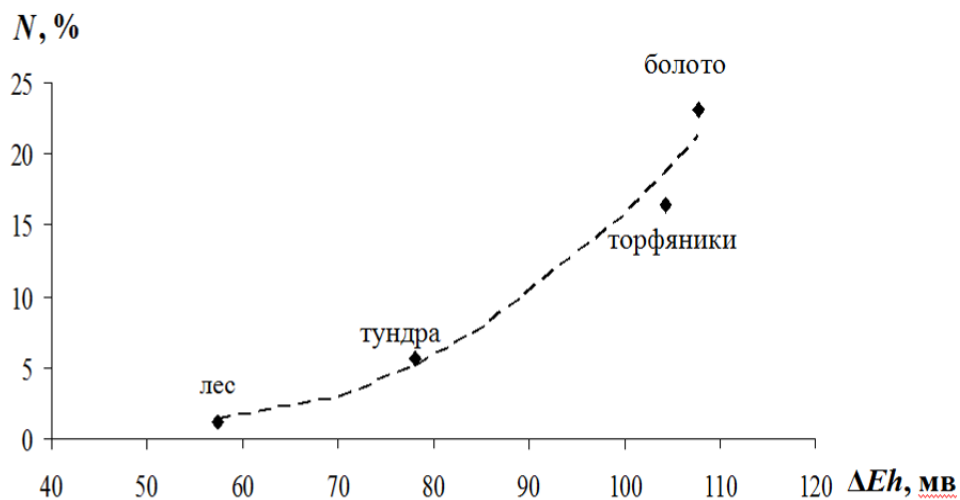
Рис. 1. Зависимость глубины коррозии металла газопровода от величины окислительно-восстановительного потенциала Eh

Таблица 2. Коррозия металла газопровода в различных ландшафтных типах.

Ландшафтный тип	Протяженность газопровода в данном ландшафтном типе,	Протяженность участков газопровода, с язвенной коррозией металла, м	Доля участков газопровода, пораженных коррозией N , %
Лес	31230	349	1,12
Тундра	79555	4458	5,60
Торфяник	5932	971	16,37
Болото	23577	5438	23,06

Таблица 3. Стандартное отклонение (ΔEh) окислительно-восстановительного потенциала в различных ландшафтных типах.

Ландшафтный тип	ΔEh , мВ	N , %
Лес	57	1,12
Тундра	78	5,60
Торфяник	104	16,37
Болото	108	23,06

Рис. 2. Зависимость доли участков газопровода с язвенной коррозией N от стандартного отклонения величины окислительно-восстановительного потенциала (ΔEh)

Литература

Полученные нами результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Между абсолютной величиной окислительно-восстановительного потенциала, а также других традиционных показателей коррозионных свойств грунта (pH , ρ) и глубиной коррозионных язв нет прямой зависимости. В области криолитозоны низкие показатели окислительно-восстановительного потенциала в условиях кислой среды, при отсутствии сероводородных бактерий свидетельствуют о высокой влажности и развитии глеевых процессов, но не о высокой коррозионной агрессивности грунтов. Точно также повышенные значения окислительно-восстановительного потенциала в области кислой среды, в условиях высокой влажности, при отсутствии кислорода, не является показателем высокой коррозионной агрессивности грунтов.

2. Очень эффективным показателем коррозионной агрессивности грунтов в области криолитозоны является амплитуда колебания показателя Eh . Резкие колебания этого показателя вызывают появление токов пар дифференциальной аэрации и активизацию электрохимических процессов. При этом неоднородность Eh в криолитозоне может дополнительно возрастать (по сравнению с более южными территориями) за счет чередования вдоль газопровода талых и мерзлых зон, а также, возможно, и вследствие неоднородности криогенного строения грунтов.

3. Амплитуду колебания значений окислительно-восстановительного потенциала грунтов необходимо ввести в ГОСТ в качестве главного критерия оценки коррозионной агрессивности грунтов криолитозоны (в комплексе с pH , ионным составом водной вытяжки и показателем электрического сопротивления грунтов).

- ГОСТ 9.602-89. 1989. ЕСЗКС. Сооружения подземные. – М.: Изд-во стандартов, 56 с. *(на русском языке)*
- Денисон И.А. 1953. Коррозия конструкционных материалов в подземных условиях. В сб.: Коррозия металлов. – М., с. 9-28. *(на русском языке)*
- Ершов Э.Д. 1986. Физико-химия и механика мерзлых пород. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 332 с. *(на русском языке)*
- Марахтанов В.П., Великоцкий М.А., Чигир В.Г. и др. 2011. Техногеоэкологический анализ газотранспортных систем газового месторождения Медвежье. Материалы четвертой конференции геокриологов России. Том 3. – М.: Изд-во Моск.ун-та, с. 49-55. *(на русском языке)*
- Мингалев Э.П. 1976. Коррозия подземных трубопроводов в торфяных грунтах Западной Сибири. – М.: ВНИИОЭНГ, 28 с. *(на русском языке)*
- Михайловский Ю.Н., Томашов Н.Д. 1958. Метод определения коррозионных свойств грунтов. // Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений. – М., с. 209-223. *(на русском языке)*
- Никитенко Е. А. 1965. Зависимость коррозии стального газопровода от изменения грунтовых условий по трассе. // Защита металлов, т. 1, №1, с. 91 – 98. *(на русском языке)*
- Сауков А.А. 1951. Геохимия. – М.: Госгеолтехиздат, 192с. *(на русском языке)*
- Страхов Н.М. 1960. Основы теории литогенеза. Т.1, М., Изд-во АН СССР, 212 с. *(на русском языке)*
- Стрижевский И.В. 1986. Подземная коррозия и методы защиты. – М.: Металлургия, 112 с. *(на русском языке)*
- Эванс Ю.Р. 1962. Коррозия и окисление металлов. М., Машгиз, 856 с. *(на русском языке)*
- Pourbaix M. 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C, Paris.