

Любомир ПОБЕРЕЖНИЙ, Андрій ЯВОРСЬКИЙ

ВПЛИВ pH ҐРУНТОВОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ЕЛЕКТРОКОРОЗИЮ ТРУБОПРОВІДІВ

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019. E-mail: lubomyrpoberezhny@gmail.com*

Lubomyr POBEREZHZHNY, Andriy YAVORSKYI

INFLUENCE PH OF SOIL ELECTROLYTE ON PIPELINE ELECTROCORROSION

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine. E-mail: lubomyrpoberezhny@gmail.com*

ABSTRACT

When operating underground gas networks of low pressure almost no attention paid to the fight against electrocorrosion under AC power, believing that the problem affects only extended gas mains in the adjacent its lying traced with power lines. The term "electrocorrosion" usually associated with the occurrence of DC in the underground metal. Data sources stray currents outside metal ware, electrified transport systems, cathodic protection, mine electrical system DC etc. This intensive corrosion in places are draining DC external surface of the electrolyte (soil or water). Domestic and international practice operation of underground metal recognizes this problem and considers it. The general regularities of chemical composition, soil pH and electrolyte density AC corrosion of pipeline steels. It is shown that the most dangerous is acidified chloride sulphate soil electrolytes, which even in the legal allowable current density increase in corrosion rate of up to 26%. Acidified chloride-sulfate electrolytes compared to chloride, recorded elevated levels of localization of corrosion processes. Further research of electrocorrosion of pipeline system should continue, especially medium and low pressure, which, due to the small thickness of the wall, there is increased risk of decompression. Forecasting operational risks at the design stage pipeline is possible in the analysis of soil the right of way of the pipeline and defining the intersection hazardous sites pipelines from AC power.

KEY WORDS: *electrocorrosion, medium and low pressure gas pipelines, operational risks, gas pipeline depressurization.*

Під час експлуатації підземних газових мереж низького тиску майже зовсім не приділяється увага боротьбі з електрокорозією під дією змінного струму, вважаючи, що дана проблема торкається лише протяжних магістральних газопроводів за суміжного пролягання з лініями електропередач [1]. Джерела даних блукаючих струмів знаходяться поза металоконструкцією: електрифікований транспорт, системи катодного захисту, шахтні системи електропостачання постійним струмом і т.п. При цьому інтенсивні корозійні руйнування проходять у місцях стікання постійного струму з зовнішньої поверхні в електроліт (грунт або воду). Під час експлуатації підземних металічних газопроводів низького тиску, які знаходяться поза зоною розтікання блукаючих струмів, виникають характерні для електрокорозії дефекти типу «свищ» (рис. 1), що потребує спеціального дослідження і пояснення.

Крім ґрунтів зі значним вмістом розчинних хлоридів і сульфатів, які мають нейтральну реакцію, в Україні поширені ґрунти з $pH < 7$ (кислі ґрунти). Такий тип ґрунтів характерний, передусім, для Західної України, газотранспортна мережа якої досить щільна, але великий відсоток газопроводів має значний термін експлуатації, а використані при спорудженні ізоляційні матеріали не відповідають сучасним вимогам (бітумне покриття) і часто є доволі зношеними та пошкодженими. Підвищені ризики корозійних уражень передусім на газопроводах низького тиску, які не мають системи електрохімічного захисту.

Мета роботи – вивчення впливу pH ґрунтового електроліту на перебіг корозійних процесів.

Об'єкт досліджень – трубопроводи газопроводів низького та середнього тиску зі сталі 17ГС та Ст 3.



Рис. 1. Пошкодження труби газопроводу низького тиску внаслідок електрокорозії.
Fig. 1. Electrocorrosion damage of low-pressure gas pipeline.

Для імітації ґрунтового електроліту використовували наступні модельні середовища (табл. 1).

Таблиця 1. Склад модельних середовищ для корозійних випробувань

Table 1. Chemical compound of model environments for corrosion tests

№ МС	Концентрація, mol/l			
	NaCl	Na ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
1	0,01	–	0,00001	–
2	0,05	–	0,0001	–
3	0,1	–	0,001	–
4	0,005	0,005	–	0,000005
5	0,025	0,025	–	0,00005
6	0,05	0,05	–	0,0005

Дослідження показали (рис. 2), що збільшення концентрації кислоти (МС9), яке веде до зменшення рН середовища (МС1 – рН = 5, МС2 – рН = 4, МС3 – рН = 3) призводить до зростання швидкості корозії у всіх трьох середовищах. Причому різниця є помітнішою при переході від МС1 до МС2, ніж при переході від МС2 до МС3.

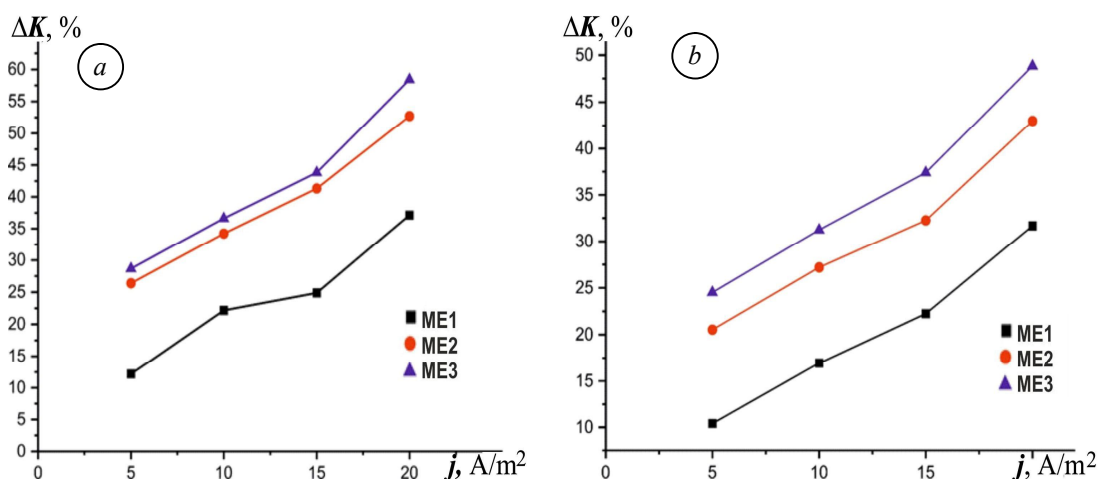


Рис. 2. Залежність приросту швидкості загальної корозії у підкислених хлоридних електролітах: Ст 3 (а) та 17ГС (б).

Fig. 2. Dependence of general corrosion rate increase in acidified chloride electrolytes: Steel 3 (a) and 17GS (b).

У випадку зміни рН середовищ необхідно зазначити, що для МС7 у катодний півперіод змінного струму більш характерною є киснева деполяризація і протікання корозії буде відбуватися за механізмом, аналогічним для нейтральних хлоридних середовищ. Та внаслідок збільшення концентрації іонів хлору відбувається більш значна їх адсорбція на металевій поверхні в місцях утворення дефектів у захисному покритті і активніше розчинення захисної оксидної плівки. При достатній кількості кисню, тобто при хорошій аерації, відновлення деполяризаторів зростатиме, що призведе до зростання швидкості загальної корозії. У нейтральному середовищі за густини струму 5 А/м² швидкість корозії становить 9,2 %, а в МС1 12,2 % відповідно за однакової концентрації солі.

При зменшенні рН починає переважати механізм водневої деполяризації. Оскільки іони гідроксонію H_3O^+ значно рухливіші, ніж молекули кисню, які присутні в ґрунтах при хорошій аерації, і виступають акцепторами електронів у нейтральних та слабкокислих розчинах при рН = 5. Для порівняння рухливість іонів H_3O^+ становить $349,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, іонів Cl^- – $76,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, іонів SO_4^{2-} – $80,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$. Величини швидкостей і рухливостей іонів пов'язані певним чином з розмірами та масою іонів.

Правильна закономірність зменшення рухливості та електропровідності зі збільшенням розмірів іонів спостерігається тільки в розплавах солей. У водних розчинах ця залежність порушується неоднаковим ступенем гідратації іонів. Велику рухливість іонів гідрогену Берналі і Фаулера пояснили тим, що надлишкові протони, які містяться у водних розчинах кислот, не закріплені за певними молекулами води, з якими вони утворюють іони H_3O^+ , а постійно переміщуються від однієї молекули води до іншої, тобто струм переноситься стрибкоподібним переходом протона від іона H_3O^+ до сусідньої молекули води (рис. 3). При такому механізмі провідності швидкість іона гідрогену виявляється значно більшою, ніж у інших іонів, що рухаються в електричному полі. Внаслідок цього іони гідрогену швидше, ніж інші позитивно заряджені йони досягають поверхні металу і відновлюються до молекул водню.

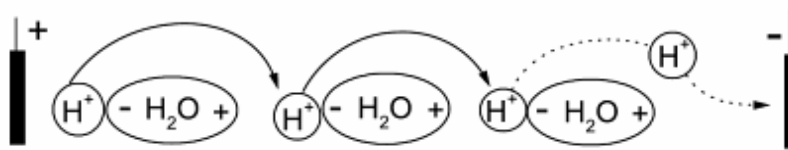


Рис. 3. Механізм електропровідності іона H^+ .

Fig. 3. The mechanism of ion conductivity H^+ .

Серед підкислених хлоридних середовищ найбільша швидкість загальної корозії спостерігається для МСЗ. Крім того, з рис. 1 видно, що при збільшенні густини струму в даному середовищі є тенденція до подальшого зростання швидкості. Втрата маси за густини струму 5 А/м^2 становить 28,7 %, а за густини струму 20 А/м^2 у МСЗ при рН = 3 становить 58,9 %. У багатьох публікаціях така густина струму прийнята критичною, а ймовірність корозії змінним струмом є високою.

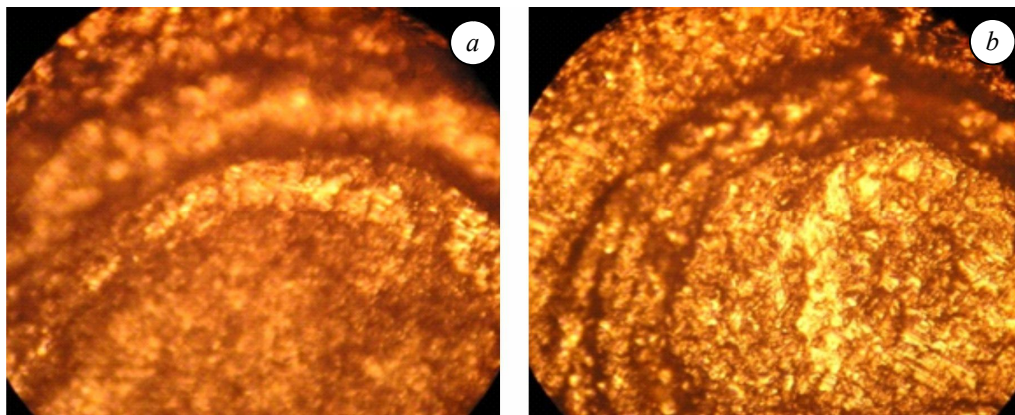


Рис. 4. Характерні корозійні ураження матеріалу трубопроводу у підкислених хлоридних (а) та хлоридно-сульфатних (b) середовищах.

Fig. 4. Characteristic corrosion damages of pipeline material in acidified chloride (a) and chloride-sulfate (b) media.

Характер пошкоджень поверхонь в МС1-3 є різним для контрольних зразків і зразків під дією змінного струму: на поверхні зразків під дією струму у МС1-3 утворюються бульбашки водню, а на контрольних зразках їх утворення є незначним або взагалі не спостерігається. Таке явище, на нашу думку, пояснюється полегшеною адсорбцією утвореного внаслідок корозії водню на пошкодженій поверхні матеріалу трубопроводу, особливо у місцях корозійних каверн і виразок. Це сприяє додатковому наводнюванню матеріалу трубопроводу та погіршенню його фізико-механічних характеристик, зокрема зменшенню пластичності. Тому на поверхні утворюються великі бульбашки водню і розвиваються корозійні виразки вздовж поверхні розділу фаз, що сприятиме інтенсивнішому утворенню наскрізних корозійних уражень.

Швидкість корозії низьколегованої сталі 17Г1С у підкислених хлоридних середовищах є нижчою від швидкості корозії вуглецевої сталі Ст 3 в аналогічних середовищах електролітів у

1,1–1,3 рази, але загальний характер перебігу корозійних процесів залишається аналогічним (рис. 2, *b*). Одержані значення швидкості становлять 10,4 %, 20, 5% та 24,5 % у МС7, МС8 та МС9 відповідно. На завершальному етапі досліджень проводилося визначення швидкості загальної корозії у підкислених хлоридно-сульфатних електролітах за різних рівнів густини струму (рис. 5).

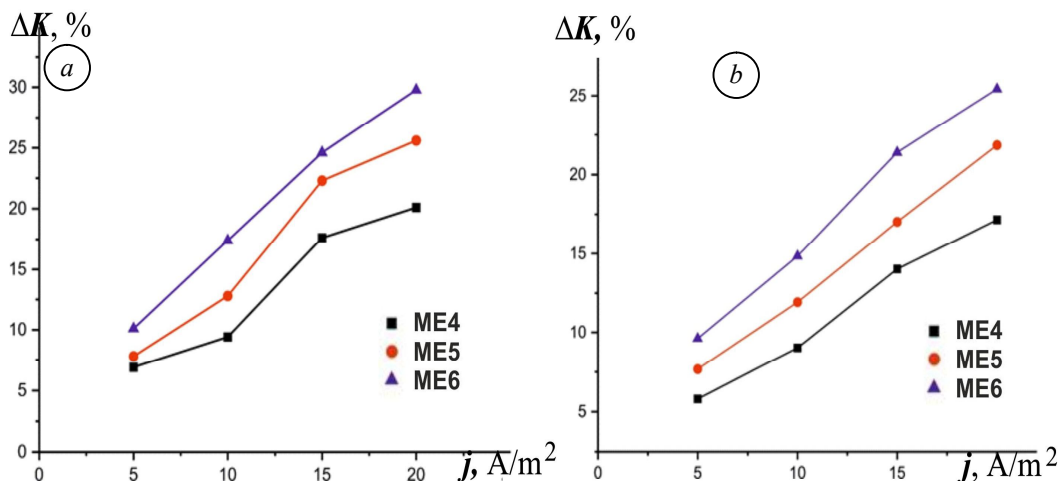


Рис. 5. Залежність приросту швидкості загальної корозії у підкислених хлоридно-сульфатних електролітах: Ст 3 (*a*) та 17ГС (*b*).

Fig. 5. Dependence of general corrosion rate increase in acidified chlorid-sulphate electrolytes: Steel 3 (*a*) and 17GS (*b*).

Особливістю даних середовищ є поєднання впливу чотирьох чинників: хлоридів, сульфатів, рН середовища та впливу змінного струму на протікання корозійних процесів. У випадку МС4 спостерігається залежність, ідентична до таких у нейтральних хлоридно-сульфатних середовищах. Хоча в МС5 за рН = 4 інтенсивного приросту швидкості корозії не спостерігається. Навіть при збільшенні густини струму до 20 А/м² приріст швидкості становить 25,6 %. У МС6 спостерігається монотонний приріст швидкості корозії з тенденцією до подальшого зростання. За максимального значення густини струму швидкість загальної корозії становить 29,8 %, що незначно відрізняється від значення швидкості, одержаного при 20 А/м² у МС6 – 31,6 %.

Візуальний огляд прокородованого зразка (рис. 4, *b*) свідчить, що пошкодження, характерні для даних середовищ, є найбільш небезпечними в корозійному аспекті. Оскільки на поверхні досліджуваного зразка, крім пошкоджень, характерних для сульфатних середовищ, з'являються корозійні виразки внаслідок утворення бульбашок водню, які концентруються на поверхні металу, а потім проникають у метал, ініціюючи тим самим його окрихчування і корозійне розтріскування [2]. Початковою стадією водневої деполяризації є утворення атомарного водню, який, дифундуючи через метал, рекомбінується і накопичується у різних дефектах його структури у вигляді Н₂, створюючи високий тиск і значну внутрішню напругу [3]. Крім того, водень, що утворюється, значно збільшує швидкість відшаровування захисного ізоляційного покриття, тим самим збільшуючи площу корозійного ураження металу.

Необхідно зазначити, що на поверхні контрольних зразків, як і у випадку підкислених хлоридних середовищ (МС1-3), не спостерігається значного виділення водню. Таким чином, у даних середовищах можлива найбільша кількість локальних корозійних уражень. Аналогічні експериментальні дослідження визначення швидкості корозії низьколегованої сталі 17Г1С у підкислених хлоридно-сульфатних середовищах показали незначне зниження швидкості корозії в межах 1,0–1,3 рази (рис. 5, *b*). Характер зміни швидкості відповідає такому для вуглецевих сталей. Експериментально визначені показники швидкості корозії у МС10-12 становлять 5,6; 7,7 та 9,6 % відповідно.

Аналіз результатів експериментальних досліджень, отриманих у підкислених хлоридних і хлоридно-сульфатних електролітах, показує, що характер зміни приросту швидкості загальної корозії (рис. 6) повторює залежність, одержану для нейтральних хлоридних і хлоридно-сульфатних електролітів за вибраного діапазону густин змінного струму [4].

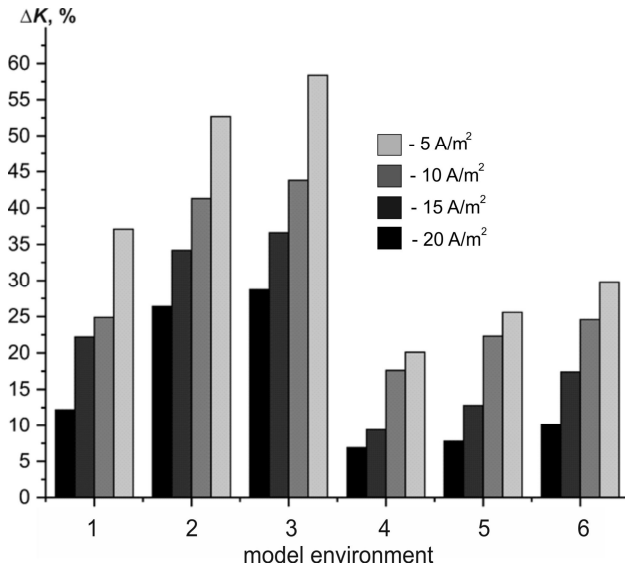


Рис. 6. Об'єднана діаграма зміни приросту швидкості корозії у кислих ґрунтових електролітах.
Fig. 6. United diagram of increase change in acidified soil electrolytes.

Характерним для досліджуваних середовищ є чітко виражений приріст швидкості корозії і в підкислених хлоридних, і в підкислених хлоридно-сульфатних електролітах, причому вища корозійна активність спостерігається у підкислених хлоридних середовищах відносно МС4-6. Для МС9 за густини струму 20 А/м² зафіксовано найбільший приріст швидкості загальної корозії не тільки серед підкислених середовищ, а й з поміж усіх електролітів, а саме 58,4 %.

Результати показали цікаву тенденцію: змінний струм підсилює протікання корозійних процесів у нейтральних хлоридних і підкислених хлоридних середовищах з дещо меншою активізацією корозійних процесів у електролітах, що містять сульфат-іони. У реальних умовах при такому складі ґрунтового електроліту та за можливості протікання змінного струму густиною на рівні 5 А/м², внаслідок локалізації корозійних процесів у місцях пошкодження захисного покриття, утворення наскрізних корозійних уражень – все це може стати причиною розгерметизації та створення аварійних ситуацій із витоком транспортованого продукту.

Прогнозування експлуатаційних ризиків на стадії проектування трубопроводів є можливим при проведенні аналізу ґрунтів на шляху прокладення трубопроводу та визначення небезпечних ділянок перетину трубопроводів із джерелами змінного струму. Складання об'єднаних карт, які містять інформацію про склад ґрунтових електролітів, розташування джерел змінного струму та трас пролягання трубопроводів дозволить коректніше прогнозувати експлуатаційні ризики.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено загальні закономірності впливу хімічного складу, рН ґрунтового електроліту та густини змінного струму на корозію трубопровідних сталей.
2. Показано, що найнебезпечнішими є підкислені хлоридно-сульфатні ґрунтові електроліти, у яких навіть за нормативно допустимої густини струму приріст швидкості корозії складає до 26 %.
3. У підкислених хлоридно-сульфатних електролітах порівняно з хлоридними зафіксовано підвищений рівень локалізації корозійних процесів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Електрохімічний захист підземного трубопроводу в зоні впливу електропередач / Р. Джала, Б. Вербенець, О. Винник, Ю. Гужов, Р. Савула // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – Спецвип. № 8, Т. 2. – С. 498-503.
2. Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Коррозійно-воднева деградація газотранспортних систем // Наукові нотатки. – 2013. – Вип. 41(1). – С. 148-153.
3. Naumann H.-G., Knuchalla R., Jung M. : Highvoltageinterference, protective measures and effect to cathodic protection systems of the Midalgastransmissionpipeline, 3R international 7, 1996.
4. Побережний Л.Я., Присліпська Г.М. Вплив змінного струму на швидкість зовнішньої корозії матеріалу трубопроводу та локалізацію корозійних процесів у хлоридних середовищах // Вісник ТНТУ. – 2013. – № 3 (71) – С. 53-59.