

П.С. Орлов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА НАРУЖНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СТАЛЬНЫХ ТРУБ КАТОДНО-ЗАЩИЩЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

ФГОУ ВПО Ярославская государственная сельскохозяйственная академия,
Тутаевское шоссе, 58, г. Ярославль, 150042, Ярославская область, Россия,
nauka@ygsxa.yaroslavl.ru

Введение

Визуальное обследование извлеченных из грунта в точках дренажа станций катодной защиты плетей газопроводов позволило выявить значительные отслоения пленочного гидроизоляционного покрытия 1 по нижней образующей трубе 2 в зоне нахлестов гидроизоляционной ленты на предыдущий виток с образованием гофра 1 (рис. 1.). Стрела провиса пленочной гидроизоляции в гофре достигает 50–75 мм. Образовавшиеся пазухи между гидроизоляцией и стенкой трубы забиты грунтом, проникшим через нарушения сплошности гидроизоляционного ковра 1. На боковых поверхностях труб в большинстве случаев наблюдаются многочисленные локальные отслоения пленочного покрытия 3, заполненные электролитом 4 – грунтовыми водами (если отсутствуют механические повреждения гидроизоляционной ленты и не нарушена герметичность нахлестов). Под снятым пленочным покрытием в подобных изолированных от грунта «карманах» чаще всего обнаруживаются локальные коррозионные повреждения стенки трубы 5 на глубине 3–6 мм. Вместе с тем следует отметить, что отслоения гидроизоляционного покрытия по верхней образующей трубопровода отсутствуют. Адгезия клеящего состава (праймера) в этих местах с поверхностью стали настолько высока, что при снятии пленочной гидроизоляции праймер легче отделяется от защитной пленки, чем от поверхности трубы.

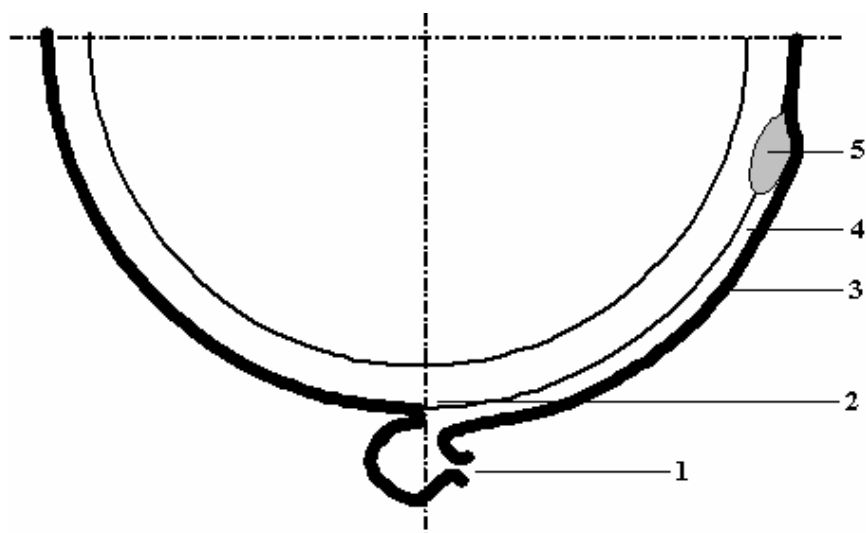


Рис. 1. Коррозия подземного катодно-защитного трубопровода в точке дренажа катодной защиты

Такие значительные коррозионные повреждения газопровода непосредственно вблизи точки дренажа станций катодной защиты достаточно уникальные на первый взгляд явления, и именно потому, что после наложения защитного потенциала станцией катодной защиты (в случае повреждения гидроизоляции) происходит поляризация поверхности стальной трубы, контактирующей с у-

лаженным грунтом или проникшей под защитное гидроизоляционное покрытие влагой. Высокий защитный потенциал (1,5–2 В м.с.э. на расстоянии до полутора километров от точки дренажа) приводит к созданию высокого (до $E_{\text{п}} = -1,2$ В) поляризационного потенциала в тяжелых влажных грунтах. Поляризация поверхности трубы сдвигает равновесную электрохимическую реакцию $\text{Fe} \leftarrow \text{Fe}^{2+} + e$ влево, а отсутствие на поверхности трубы окислов и гидроокислов железа способствует протеканию реакции $\text{H}^{1+} + e = \text{H}$, приводящей к проникновению водорода в сталь и к разблагораживанию электродного потенциала железа – его понижению. Это и наблюдается при измерении защитных потенциалов газопроводов, амплитуда колебаний которых по длине трубопровода после наложения защитного потенциала не превышает обычно 0,015 В, а чаще всего изменяется еще меньше – на тысячные доли вольта от теоретической кривой.

Теоретический анализ

Объяснение вероятных причин возникновения интенсивных коррозионных процессов трубной стали даже в непосредственной близости от точек дренажа станций катодной защиты возможно только после уяснения режимов работы станций таких сооружений с установленными на них тиристорными регуляторами, работа которых основана на фазоимпульсном принципе (рис. 2), в соответствии с последним необходимую величину защитного тока и напряжения получают за счет преобразования переменного синусоидального однофазного тока частотой 50 Гц в однополярные импульсы переменной амплитуды с частотой следования 100 Гц. Величина действующего значения тока $I_{\text{д}}$ и напряжения $U_{\text{д}}$ в регуляторах подобного типа определяется соотношением времени протекания тока в цепи и времени пауз между отдельными импульсами (I_3 , U_3). Предусмотренный схемным решением дроссель не в полной мере выполняет свои функции по сглаживанию пульсаций в силу того, что достаточно велики токи защиты в моменты нагрузок, близких к 0,5 от допустимых максимальных, и значительна длительность пауз между отдельными импульсами при минимальных значениях тока и напряжения на выходе станции катодной защиты.

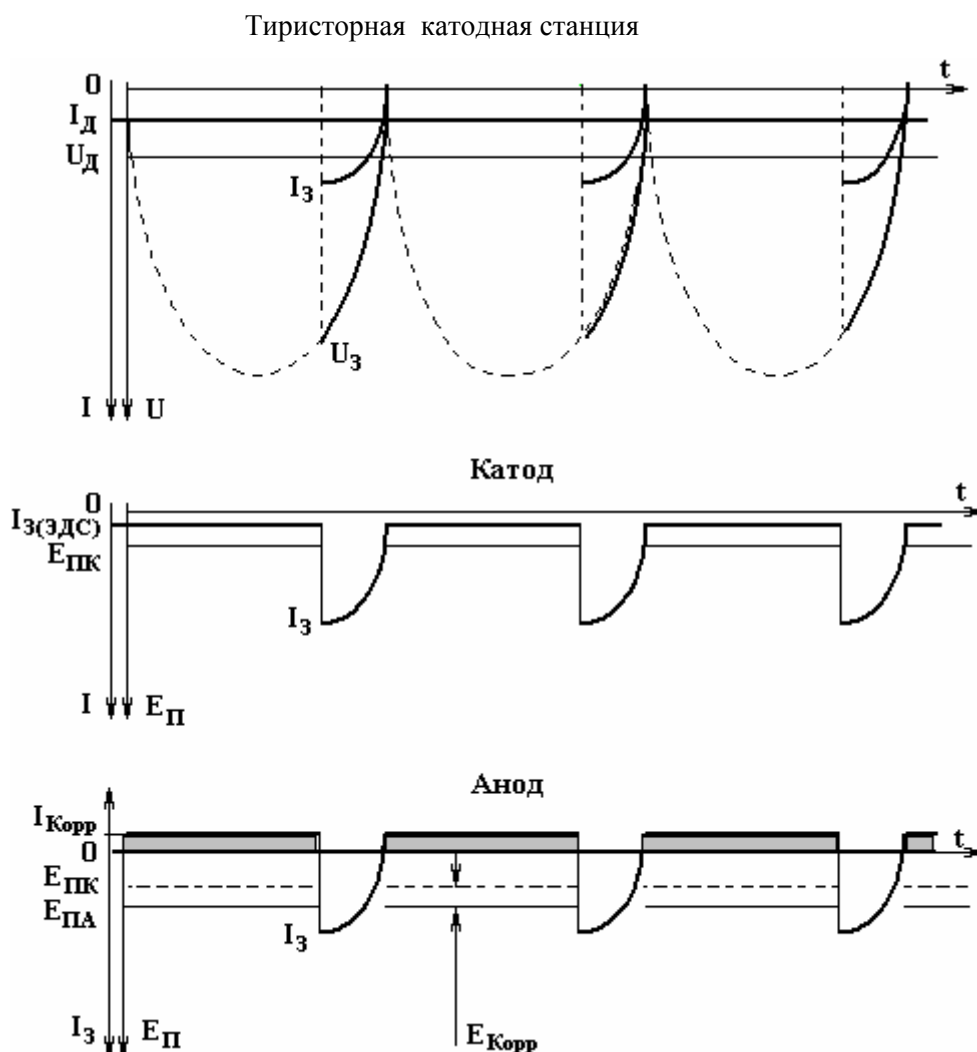


Рис. 2. Диаграмма работы тиристорной катодной станции

В связи с этим коэффициент пульсаций остается большим. Это приводит к тому, что формально защищенный действующим значением защитного потенциала трубопровод в паузах между защитными импульсами оказывается свободным от защитного действия тока катодной защиты. Так как в некоторых местах (рис. 1) существуют значительные локальные повреждения гидроизоляции 1, под пленочное покрытие поступают грунт и влага. В непосредственной близости от мест повреждения поверхность трубы эффективно аэрируется воздухом, имеющимся в грунте. В результате на поверхности трубопровода 2 появляются участки металла, адсорбция водорода которыми и их поляризация затруднены из-за наличия значительного количества кислорода и азота воздуха.

В непосредственной близости от зон мощных локальных повреждений гидроизоляции существуют зоны отслоения пленочного покрытия 3, заполненные грунтовыми водами 4, доступ кислорода в которые сильно затруднен. В связи с этим на поверхности металла трубы появляются зоны (рис. 2) с разными потенциалами $E_{ПА}$ и $E_{ПК}$, между которыми в паузах между защитными импульсами течет ток

$$I_{3(ЭДС)}=I_{КОРР}, \quad (1)$$

величина которого зависит от ЭДС коррозии:

$$E_{(КОРР)}=E_{ПК}-E_{ПА}, \quad (2)$$

причем эффективно аэрируемые зоны 1 (рис. 1) – катоды источников тока, а на слабо аэрируемых анодных поверхностях 5 протекают электрохимические коррозионные процессы, связанные с уносом и потерей ионов железа. В моменты поступления на трубу отрицательных защитных импульсов (I_3 , U_3) от станции катодной защиты коррозионные процессы прерываются, но в периоды пауз между защитными импульсами они возбуждаются вновь.

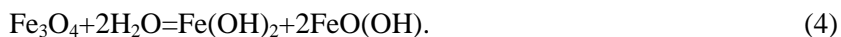
Так как амплитуда защитного импульса U_3 больше, что на порядок превышает защитный потенциал $U_{П}$ подземного стального сооружения, катодная защита при подаче защитных импульсов работает в режиме перезащиты (рис. 2), что приводит к разложению электролита – просочившейся в гофр грунтовой воды с выделением атомарного водорода [1], приводящего к дальнейшему отслоению пленочной гидроизоляции, что увеличивает смоченную поверхность стальной трубы газопровода.

Катодная поляризация «защелачивает» прикатодный слой электролита. На поверхностях с мощным локальным повреждением гидроизоляционного покрытия 1 (рис. 1) из-за открытости системы рН прикатодного слоя достаточно быстро снижается до значений $pH \approx 7$. В местах местного незначительного отслоения гидроизоляции 4, где сообщение с окружающей средой затруднено, значение рН длительно сохраняет высокие значения ($pH = 9-12$), и на поверхности металла появляются участки с разной концентрацией протонов в электролите. В результате начинает функционировать концентрационный гальванический элемент, ЭДС которого определяется уравнением Нернста:

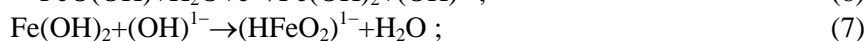
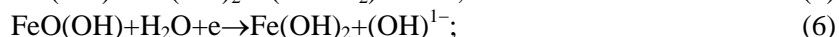
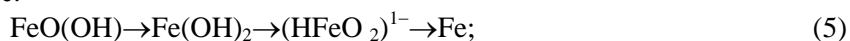
$$E_{(КОРР)}=-0,0592[\Delta pH+lg(c_A/c_K)]. \quad (3)$$

Представленная математическая модель коррозионного процесса определяет ЭДС этого гальванического элемента разностью значений рН анодной и катодной зон и логарифмом отношений концентраций адсорбированного водорода c_A высокодисперсными отложениями анодных зон в местах местного локального незначительного отслоения пленочного гидроизоляционного покрытия к концентрации водорода c_K на хорошо аэрируемых поверхностях катодных зон в местах мощного локального нарушения пленочной гидроизоляции. Расходные материалы гальванического элемента дифференциальной наводороженности – водород и железо трубы, так как разность потенциалов сдвигает все окислительные процессы вправо [2].

При подаче защитных импульсов вначале с поверхности трубы удаляется магнетитовая пленка, препятствующая проникновению водорода в металл трубы и протеканию коррозионных процессов [3]:

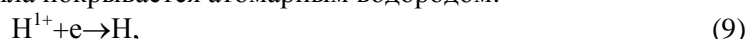


Магнетит на стадии катодного восстановления до железа характеризуется пониженной электрохимической активностью, и на этот процесс уходит до пяти лет. Образующиеся в процессе реакции (4) метагидрооксид железа III и гидрооксид железа II почти полностью теряются нижней образующей трубы, выпадая на дно гофра 1 (рис. 1). Унос продуктов реакции с боковых поверхностей трубы затруднен, и они скапливаются 5 под местными отслоениями гидроизоляции 3, контактируя с поверхностью трубы 2. Катодная поляризация трубопровода ведет к восстановлению продуктов коррозии до металлического железа по схеме:



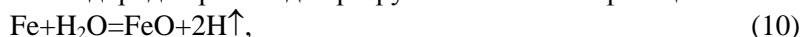


При отсутствии на поверхности трубы окислов или гидратов окислов железа восстанавливаются протоны электролита, и поверхность металла покрывается атомарным водородом:



что способствует наводороживанию стали [4].

В моменты пауз между импульсами на анодных (сильно наводороженных) участках одновременно с окислением адсорбированного водорода происходит разрушение стали по реакции

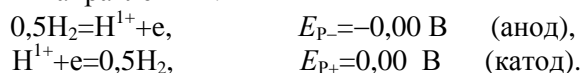


а при повышенной щелочности – по реакции



Оба процесса идут с выделением атомарного водорода, который может проникнуть в сталь. Вследствие того, что разные участки поверхности трубы, находящиеся в неодинаковых условиях, являются либо анодом, либо катодом, электродвижущая сила вторичного химического элемента дифференциальной наводороженности [5] равна разности потенциалов анодных участков поверхности трубы относительно катодных.

Токообразующий процесс в паузах между защитными импульсами на железных электродах вторичного химического элемента дифференциальной наводороженности определяется одной и той же реакцией (9), идущей в разных направлениях:

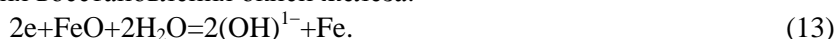


ЭДС $E_{(\text{КОРР})}$ между катодными и анодными участками поверхности стального подземного газопровода, покрытого пленочной гидроизоляцией, в периоды пауз между импульсами защитного тока катодной станции зависит от трех составляющих:

$$E_{(\text{КОРР})} = \Delta\varphi(\text{э}) + \Delta\varphi(\text{к}) + \Delta\varphi(\text{рН}). \quad (12)$$

Концентрационная составляющая не превышает $\Delta\varphi(\text{к}) \leq 0,25 \text{ В}$. Величина рН среды по длине трубопровода изменяется незначительно – в большинстве случаев значение рН анодной и катодной поверхностей одинаково: $\Delta\varphi(\text{рН}) = 0,00 \text{ В}$. Разность потенциалов двух одинаковых железных электродов $\Delta\varphi(\text{э})$ равна 0. Тогда ЭДС зависит только от $\Delta\varphi(\text{к})$. При затруднениях в ионообмене при разных значениях рН для каждого из электродов (катодных и анодных участков поверхности трубы) значение разности потенциалов между «пластинами», определяемое значениями рН участков, будет: $\Delta\varphi(\text{рН}) \leq 0,237 \text{ В}$ при $\Delta\text{рН} \leq 4$. Тогда максимально возможное значение разности потенциалов катодных и анодных участков поверхности трубы составит $E_{(\text{КОРР})} = 0,487 \text{ В}$.

При подаче отрицательного защитного импульса на трубу электрохимический элемент в среде с высокой щелочностью работает в режиме, близком к режиму заряда железного аккумулятора. Кроме реакций (6–8) может идти реакция восстановления окиси железа:



Окисление железа и водорода в паузах между импульсами защитного тока происходит только на аноде импровизированного концентрационного «водородного» вторичного химического источника электрической энергии – на сильно наводороженных (разблагороженных) поверхностях трубы в местах отслоения гидроизоляции, куда только проникает вода (электролит) и где затруднена аэрация. Место действия остальных реакций – вся доступная поверхность катодно-защищенной трубы, куда только может проникнуть электролит – грунтовые воды и влага.

Методика эксперимента

При проведении полевых натурных экспериментальных исследований использовались существующие стандартные методики измерений. Поляризационный потенциал подземного катодно-защищенного газопровода измерялся с шагом, определяемым необходимой точностью построения поляризационной кривой по длине подземного трубопровода, с помощью медосульфатного электрода сравнения при отключенной станции катодной защиты через 5–10 с после ее отключения.

Результаты

Анализ результатов натурных измерений потенциалов труб, проведенных на системе газопроводов, позволил выявить «воронки провалов» 4 на кривых поляризационных потенциалов амплитудой 0,2–0,4 В (рис. 3) даже в непосредственной близости от станций катодной защиты на расстояниях, не превышающих 100–150 метров от точек дренажа, где трубопроводы уверенно защищены станцией катодной защиты. Подобные «воронки провалов» поляризационных потенциалов, как показывает практика, предполагают наличие механических повреждений сплошности гидроизоляционного покрытия в тех местах, где измерения показывают наличие их пиковых значений на кривых поля-

ризационных потенциалов и коррозионных повреждений стенок газопроводов по краям «воронки провалов» поляризационных потенциалов.

Обсуждение

В результате того, что наряду с окислением железа происходит интенсивное его восстановление, в периоды поступления на трубу защитных импульсов в местах непосредственного коррозионного разрушения практически отсутствуют продукты коррозии. При снятии пленочного гидроизоляционного покрытия в местах коррозионных повреждений можно обнаружить только легко снимающийся слой черного цвета – механическую смесь дисперсного железа с примесью окиси железа FeO и трехосновного метагидроксида железа FeO(OH) совместно с незначительным количеством Fe(OH)₂.

Многокилометровая стальная труба, хотя и имеет значительную площадь поверхности, обладает очень малой удельной поверхностью, в связи с чем количество водорода, адсорбируемого стальной трубой, ограничено. Вместе с тем, при появлении с течением времени на поверхности трубы большого количества мелкодисперсных отложений последние активно включаются в процесс коррозионного разрушения, так как могут адсорбировать значительное количество водорода, что приводит к понижению электродного потенциала стальной поверхности, с которой отложения контактируют; кроме того, отложения начинают выполнять роль активной массы отрицательного электрода железного щелочного аккумулятора. Отложения имеют тонкодисперсную структуру (вследствие значительной удельной поверхности) и более активны и реакционноспособны, чем поверхность металла, что несколько снижает скорость уноса ионов железа из стенки трубы.

Работа вторичного химического источника тока дифференциальной наводороженности контролируется соотношением площадей анодной и катодной зон. Если площадь катодной зоны значительно меньше площади анодной, то скорость коррозии невелика вследствие быстрой поляризации положительного электрода (катодного участка трубы). Это чаще всего наблюдается на протяженных переувлажненных участках трассы. Если площадь анодных зон значительно меньше площади катодной зоны, наблюдаются локальные коррозионные повреждения боковых поверхностей труб газопроводов во влажных тяжелых грунтах.

Вторичный химический источник тока, которым является поверхность стальной трубы, сразу после обваловки грунтом обладает минимальной емкостью, так как на его поверхности еще не сформировались необходимые для этого условия. Они появляются по мере отслоения пленочной гидроизоляции, благодаря чему под изоляционное покрытие проникает грунтовая вода – электролит. Сезонные вертикальные подвижки газопровода в водонасыщенных грунтах ведут к сползанию гидроизоляционного покрытия и проникновению в пространство между пленкой и трубой электролита – грунтовых вод, а затем и грунта. После этого появляются условия аэрации участков поверхности между 3–4 и 8–9 часами – по нижней образующей поверхности трубы. Условия формируются 6–12 лет, после чего (и одновременно с этими процессами) идет естественная формовка вторичного химического элемента дифференциальной наводороженности в режимах заряд–саморазряд при использовании в качестве источника питания катодной защиты тиристорных источников тока.

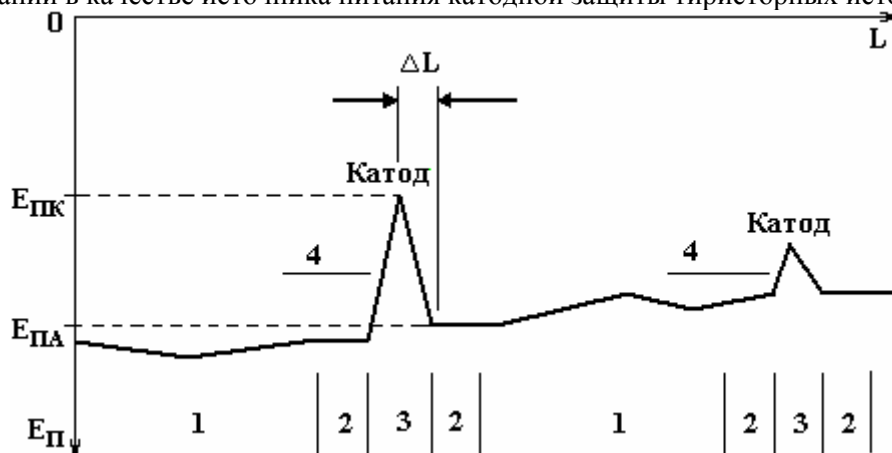


Рис. 3. Кривая поляризационных потенциалов

Результаты исследований показывают нахождение местоположения и размеры коррозионных повреждений металла подземных газопроводов и что определение мест повреждения пленочной гидроизоляции можно осуществлять по изменению измеренного значения поляризационных потенциа-

лов через 5–10 секунд после снятия поляризации. Повреждения гидроизоляционного покрытия подземного сооружения идентифицируются по вершинам “воронки провала” 4 поляризационного потенциала (катодная зона 3); по ширине воронок провала судят о размерах дефектов. По краям воронок провала по поляризационной кривой идентифицируются анодные зоны 2 коррозионного разрушения металла, величина которых пропорциональна градиенту потенциалов по длине трубопровода (рис. 3).

По поляризационной кривой определяется экстремальная разность потенциалов двух участков подземного стального сооружения, которая свидетельствует о наличии благоприятных условий для интенсивных коррозионных процессов на анодных поверхностях, имеющих более низкий электродный потенциал. Теоретически катодная защита эффективно замедляет коррозию металла, что и показывают данные измерений суммарного потенциала поверхности трубы – весь трубопровод имеет суммарный потенциал значительно более низкий, чем поляризационный потенциал металла трубы.

Для оценки глубины коррозионного поражения $\delta_{КОРР}$ (мм) стенки трубы действующего газопровода, срок службы которого превышает 5 лет, предлагается эмпирическое выражение:

$$\delta_{КОРР} = 2 \cdot (T_{Г} - 5) \cdot \frac{E_{(КОРР)}}{\Delta L} \cdot \frac{I_{МАХ}}{I_{Д(СР)}}, \quad (14)$$

где $\frac{E_{(КОРР)}}{\Delta L}$ – градиент потенциалов между вершиной и основанием «воронки провала» 4 на участке 3 кривой поляризационных потенциалов, В/м; $T_{Г}$ – срок службы газопровода в годах; $I_{МАХ}$ – максимально возможный паспортный ток станции катодной защиты, А; $I_{Д(СР)}$ – средний действующий ток катодной станции за период эксплуатации, А.

Коррозионные повреждения поверхности трубы тем больше, чем больше оголена поверхность подземного стального сооружения, так как величину тока коррозии (от которого зависит глубина коррозионных повреждений) определяет площадь оголенной (катодной) зоны. Протяженность оголенных участков трубопровода равна протяженности катодных зон и определяется по кривой поляризационных потенциалов; на участке 1 коррозионные повреждения незначительны, так как мал градиент потенциалов (см. рис. 3).

Выводы

1. Показано влияние пленочного гидроизоляционного покрытия на создание условий коррозионного разрушения металла подземных трубопроводов с тиристорной катодной защитой.
2. Отмечено положительное влияние магнетитовой пленки на поверхности металла, препятствующей протеканию коррозионных процессов и наводороживанию стали.
3. Предложена методика идентификации местоположения дефектов пленочного гидроизоляционного покрытия и коррозионных повреждений металла катодно-защищенных подземных трубопроводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов П.С. Бесконтактная диагностика мест возможных стресс–коррозионных разрушений подземных магистральных газопроводов с пленочной гидроизоляцией // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М.: Изд-во АН о Земле, 2003. С. 43–45.
2. Орлов П.С. Влияние электромагнитных полей на транспорт атомов водорода в стали // Электронная обработка металлов. 2007. № 1. С 52–56.
3. Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В.А. Химические источники тока. М.: Высшая школа. 1990. С. 123–178.
4. Петров Л.Н., Калинин А.Ю., Магденко А.Н., Осадчук И.П. Элемент дифференциальной наводороженности // Защита металлов. 1990. № 2. С. 296–299.
5. Орлов П.С. Причины коррозионного разрушения катодно-защищенных подземных газопроводов с пленочной гидроизоляцией // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М.: Изд-во АН о Земле, 2006. С. 99–101.

Поступила 24.08.07

Summary

Electrochemical model of steel corrosion of cathode protected underground gas supply system and methods of determination of the location and dimensions of corrosion metal damage and the spots of the breach of hydroisolation have been suggested.