

УДК 622.24

ВОЗДЕЙСТВИЕ СОСТАВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ Х40 МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

© 2015 А.В. Звягинцева, А.С. Тенькаева, Н.В. Мозговой

Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 03.06.2015

Проведены электрохимические и гравиметрические исследования коррозионной стойкости трубной стали 40Х. Изучено влияние природы среды, в которой могут эксплуатироваться магистральные трубопроводы. Скорость коррозии трубной стали в солевой коррозионной среде, имитация морского климата, больше, чем в других исследуемых средах (торфяная, болотная, речная и грунтово-песчаная воды). Гравиметрическим и электрохимическим методами изучено влияние природы почвы на коррозию стали Х40, используемой в производстве газотрубопроводов.

Ключевые слова: *магистральный трубопровод, коррозионная стойкость, торфяная, болотная, речная и грунтово-песчаная и солевые среды, промышленная безопасность*

Доля газа в топливном балансе России составляет 62%, а в европейской части – 86%. Отрасль обеспечивает порядка 10% национального ВВП, до 25% доходов в государственный бюджет страны. Экспорт природного газа приносит России около 15% валютной выручки. Природный газ удобно транспортировать по трубопроводам – это дешевое энергетическое и бытовое топливо.

Трубопроводы относятся к категории энергонапряженных объектов, отказы которых сопряжены, как правило, со значительным материальным и экологическим ущербом. Многочисленные отказы на технологических трубопроводах, транспортирующих природный газ, приводят к локальным и общим загрязнениям окружающей среды, создают риск с точки зрения безопасности персонала и населения. Особую остроту приобретает проблема надежности и экологической безопасности в системах магистрального трубопроводного транспорта природного газа. Таким образом, проблема повышения безопасности при эксплуатации магистральных газотрубопроводов остается актуальной. При этом следует отметить, что одним из факторов, снижающих безопасность трубопроводов, является коррозия.

Работа посвящена актуальной проблеме – повышению безопасности при эксплуатации магистральных газотрубопроводов в газоперерабатывающих промыслах. Трубопроводы относятся к категории энергонапряженных объектов, отказы которых сопряжены, как правило, со значительным материальным и экологическим ущербом. Многочисленные отказы на технологических трубопроводах, транспортирующих природный газ,

нефть и приводят к локальным и общим загрязнениям окружающей среды, создают риск с точки зрения безопасности персонала и населения. Особую остроту приобретает проблема надежности и экологической безопасности в системах магистрального трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.

Анализ статистических данных и материалов расследования аварий (за период с 2000 по 2012 г.г.) позволяет выявить следующее распределение причин возникновения аварий (табл. 1).

Как видно из табл. 1. наибольшее число аварий на линейной части магистральных трубопроводов происходило вследствие коррозионного растрескивания под напряжением (28,8%), брака при строительно-монтажных работах (21,99%) и механических повреждениях (16,49%). Отдельно можно выделить аварии, происходившие на участках переходов через водные преграды, как наиболее сложные в инженерном отношении участки линейной части трубопроводов. В последнее десятилетие причиной разрыва магистральных трубопроводов стала стресс-коррозия – коррозионное растрескивание под напряжением, наружная и внутренняя [1-5].

Действующие трубопроводы в среднем на 50% протяженности трасс расположены в сложных условиях – болота, озера, водотоки, поймы рек, а также прокладываются по территории в местах плотной застройки и скопления людей, а также в одном технологическом коридоре с другими коммуникациями (автодороги, ЛЭП, телемеханика), что повышает опасность при авариях. В ходе анализа были выявлены следующие причины: дефекты материалов при изготовлении труб, при сварке; коррозия; ошибки операторов при технической эксплуатации оборудования; воздействие внешних техногенных факторов; воздействие природных факторов (осадка грунта, вымывание, ливни).

Звягинцева Алла Витальевна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии. E-mail: zvyugincevaav@mail.ru

Тенькаева Анастасия Сергеевна, студентка

Мозговой Николай Васильевич, доктор технических наук, профессор

Обычно трубопровод выполняется подземно с глубиной заложения не менее 1,0 м до верха трубы, на обводненных участках и болотах – 1,0 м до верха забалластированного трубопровода. Из-за контакта с грунтовыми водами трубопроводы

подвергаются внешней коррозии. Учитывая диаметр трубы (530 мм) и длину трубопровода, например 61,7 км, внешняя площадь поверхности составляет 52309 м².

Таблица 1. Распределение аварий на линейной части газопроводов по причинам их возникновения

Причина аварии	Процент аварий по данной причине в различные периоды времени			
	2000-2002	2002-2004	2004-2006	2006-2008
коррозионное растрескивание под напряжением (стресс-коррозия)	19,78	21,51	28,43	44,79
строительные дефекты	27,47	23,66	21,57	15,63
повреждения при эксплуатации и нарушение условий эксплуатации	16,48	27,96	16,67	5,21
заводские дефекты труб и оборудования	12,09	13,98	12,74	13,54
стихийные бедствия	12,09	2,15	10,78	6,25
наружная коррозия без учета крн	8,79	5,38	3,92	7,29
прочие причины	0	4,30	3,92	7,29
внутренняя коррозия и эрозия	3,30	1,08	1,96	2,15

Специальными исследованиями образцов стали в грунтах установлена потеря массы с единицы поверхности, равная 0.05 г/м²·ч [1-4]. Исходя из этой величины скорости коррозии и не учитывая неравномерный ее характер, расход массы металла на образование продуктов коррозии (ржавчины) составит:

$$m = \frac{0.05 \text{ г} \times 52309 \text{ кв.м} \times 1 \text{ ч} \times 24 \text{ ч} \times 360 \text{ дн}}{10^6} = 23 \text{ т/год}$$

Однако реальные потери металла благодаря неравномерному характеру разрушения будут гораздо больше. Практически установлено, что уже после 8-10 лет эксплуатации в стенках трубопровода толщиной 8 мм появляются первые сквозные участки коррозии, т.е. скорость местного разрушения составляет 1 мм/год. Следовательно, на отдельных участках магистрального трубопровода, где скорость разрушения примерно в 20 раз выше средней, приходится уже через 8 лет менять трубы (или, если возможно, заваривать места поражения). Американский опыт длительной эксплуатации подземных трубопроводов без защиты показывает, что число образующих сквозных участков коррозии увеличивается в геометрической прогрессии и обуславливает быстрый выход из строя всего трубопровода, так как становится экономически невыгодно проводить его ремонт.

В настоящее время трубопроводы без защитных противокоррозионных мероприятий не эксплуатируются [2]. В процессе строительства на трубопровод наносится изолирующее покрытие,

которое позволяет увеличить срок без аварийной работы. Таким образом, можно сделать вывод, что одной из актуальных проблем в нефтегазоперерабатывающих промыслах является повышение безопасности при эксплуатации магистральных трубопроводов. Но без применения электрохимической защиты полностью устранить коррозию не удастся, так как в процессе укладки трубопровода в землю покрытие местами разрушается. При относительно небольших затратах (например, стоимость катодной защиты не превышает 1% от стоимости трубопровода) удастся продлить срок службы до 50-100 лет.

Наиболее простое осуществление катодной защиты состоит в присоединении к трубопроводу протектора, изготовляемого из металла более электроотрицательного по отношению к стали [3]. Благодаря разности потенциалов между протекторами и трубопроводом в цепи образовавшегося гальванического элемента проходит ток. Активный материал гальванического элемента, расходуемый на получение электрической энергии – протектор. Протектор является анодом, на котором происходит освобождение электронов (реакция окисления). Второй электрод элемента (катод), на котором происходит связывание электронов (реакция восстановления) – трубопровод. Внешней цепью (нагрузкой) этого элемента является соединительный проводник, а электролитом – окружающий трубопровод и протектор грунт. В качестве материала для изготовления протектора можно применять магний, цинк и алюминий. Таким образом, можно заключить, что проблема повышения

безопасности при эксплуатации магистральных трубопроводов остается актуальной. Одним из аспектов, повышающий безопасность эксплуатации нефтескважин, ёмкостей и нефтепровода на исследуемом объекте, рассмотренный в работе – продолжение исследования коррозионной стойкости трубной стали 40Х в модельных растворах имитирующих различные коррозионные среды, в которых эксплуатируются магистральные трубопроводы [3-4]. Рассмотрен конкретный объект – газопровод высокого давления Тарасовского месторождения Губкинского газоперерабатывающего промысла

Методика эксперимента. Для проведения коррозионных испытаний изготавливали образцы из стали 40Х (С 0,36-0,44; Cr 0,8-1,1) с поверхностью 10 см² и помещали их в коррозионные среды (модельные растворы). Для защиты стали от коррозии использовали в качестве протектора Mg с поверхностью 10 см². Продолжительность испытаний до 96 часов. Потерю массы стального образца и Mg-протектора определяли гравиметрическим методом с точностью взвешивания до 10⁻⁴ г. Электрохимические измерения проводили потенциодинамическим (2 мВ/с) методом на потенциостате П-5827М. Рабочим электродом служила пластина из стали 40Х с рабочей поверхностью 1 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорид серебряный электрод. Потенциодинамические кривые (E–i) записывали в автоматическом режиме на потенциометре КСП. Потенциалы приведены без пересчета на водородную шкалу. Микроструктуру поверхности образцов изучали на сканирующем

электронном микроскопе. На основании электрохимических измерений были также определены скорости коррозии ($i_{кор}$) для стали в изучаемых средах. Коррозионные токи получены из графического построения анодных и катодных поляризационных кривых и представленных в полулогарифмических координатах [6].

Результаты и их обсуждение.

Исследование коррозионной стойкости трубной стали 40Х в растворе, имитирующем коррозионную среду, в которой проходит транзит природного газа по магистральным газотрубопроводам. Одной из причин возникновения аварий на трубопроводах является развитие локальной коррозии на поверхности трубы вследствие сложных условий эксплуатации [1-8]. Скорость коррозии стали 40Х, из которой изготавливают трубы, зависит как от состава коррозионной среды [5], так и от ее кислотности. Для проведения коррозионных испытаний стали 40Х были приготовлены модельные растворы, имитирующие коррозионную среду по соответствующим участкам пролегания трубопровода. В табл. 2 представлены различные коррозионные среды, в которых находятся участки трубопровода. Из табл.2 видно, что наиболее агрессивной средой является торф, водная вытяжка которого имеет весьма кислую среду (рН = 2,6). Менее агрессивной является водная вытяжка болота, но при этом участок газопровода самый продолжительный (33 км). Менее агрессивной является водная вытяжка болота, но при этом участок газопровода самый продолжительный (33 км).

Таблица 2. Характеристика модельных растворов, имитирующих различные коррозионные среды, в которых эксплуатируется газопровод

Коррозионная среда	рН	Состав водной вытяжки, в мг на 100 г среды					
		Na+K	Ca	Mg	NaCl	Na ₂ SO ₄ ⁻²	длина газопровода в различных средах, км
торфяная вода	2,6	2,91	10,9	2,9	0,1	56,7	22
болотная вода	5,5	4,3	9,8	1,9	0,2	22,4	33
речная вода	6,5	8,1	3,3	0,86	0,4	16,7	5
грунтово-песчаная вода	7,1	6,5	2,3	0,34	21,3	0,26	1,7

Для сравнения коррозионные испытания, проводимые также в 3%-ном растворе NaCl, имитирующем морскую воду. На рис. 1 представлены E–i поляризационные кривые, снятые на стали 40Х в различных коррозионных средах. Видно, что с большей скоростью окисляется сталь в 3% растворе NaCl (кр. 1), что очевидно, можно объяснить активирующим действием хлорид – ионов, разрушающих оксидную пленку на поверхности стали. Кроме этого известно, что для сталей легированных хромом в присутствии Cl⁻ – ионов характерна

питтинговая коррозия. С меньшей скоростью происходит растворение стали в водной вытяжке торфа (рис. 1, кр. 2), в отличие от солевой среды, несмотря на повышенную кислотность данной среды, способствующей разрушению поверхности оксидной пленки на стали. В остальных средах (рис. 1, кр. 3 – 6) скорость растворения заметно меньше, что можно объяснить их более низкой минерализацией и пониженным содержанием H⁺ (нейтральная среда).

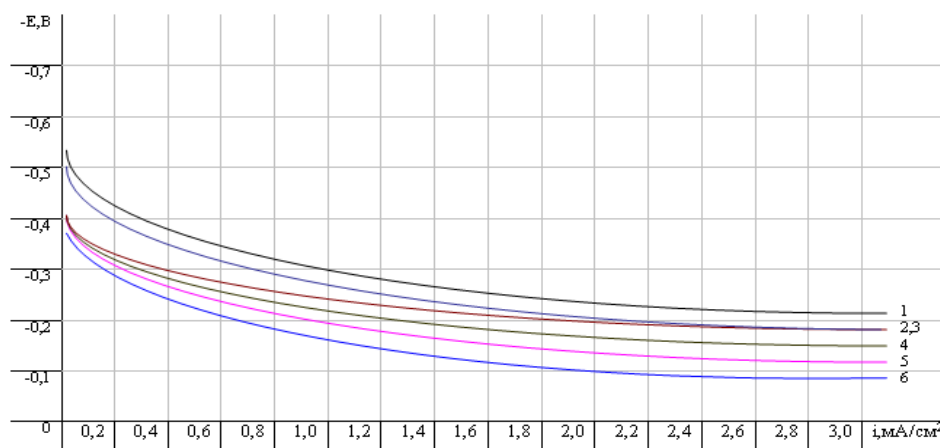
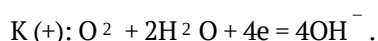
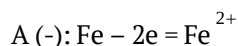
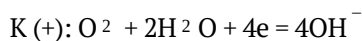
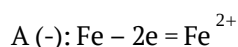


Рис. 1. Потенциодинамические E-i кривые стали 40X в различных коррозионных средах: 1 – 3% NaCl; 2 – торфяная вода; 3 – болотная вода; 4 – 15%-ный раствор Na₂SO₄; 5 – речная вода; 6 – грунтово-песчаная вода

Процесс коррозии стали, во всех растворах протекает с кислородной деполяризацией по схеме:



Процесс коррозии стали во всех растворах протекает с кислородной деполяризацией по схеме:



На основании электрохимических измерений были также определены скорости коррозии ($i_{\text{кор}}$) для стали в изучаемых средах. Коррозионные токи получены из графического построения анодных и катодных поляризационных кривых и представленных в полулогарифмических координатах. На основании E-i поляризационных кривых, снятых на стали 40X в различных коррозионных средах установлено, что с большей скоростью сталь 40X окисляется в 3 % растворе NaCl, чем в других исследуемых средах, а $i_{\text{кор}} = 0,13 \text{ мА/см}^2$. На рис. 2 показан процесс коррозии стали 40X в 3% растворе NaCl; ток коррозии в солевой среде для стали 40X $i_{\text{кор}} = 0,13 \text{ мА/см}^2$. На рис. 3 приведены потенциодинамические E-i - кривые коррозии стали 40X, снятые в торфяной воде; ток коррозии в торфяной воде для стали 40X $i_{\text{кор}} = 0,1 \text{ мА/см}^2$. На рис. 4 показан процесс коррозии стали 40X в болотной воде; ток коррозии в болотной воде для стали 40X $i_{\text{кор}} = 0,057 \text{ мА/см}^2$. На рис. 5 показан процесс коррозии стали 40X в речной воде; ток коррозии в речной воде для стали 40X $i_{\text{кор}} = 0,035 \text{ мА/см}^2$. На рис. 6 показан процесс коррозии стали 40X в грунтовой воде; ток коррозии в грунтовой воде для стали 40X $i_{\text{кор}} = 0,023 \text{ мА/см}^2$.

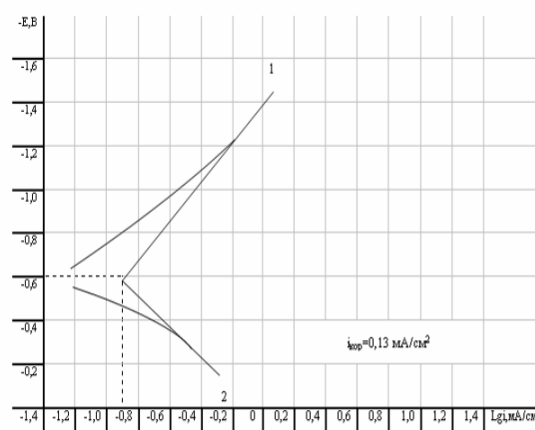


Рис. 2. Потенциодинамические E-i - кривые коррозии стали 40X, снятые в 3%-ном растворе NaCl. Обозначение: катодная (1) и анодная (2) E-i - кривые

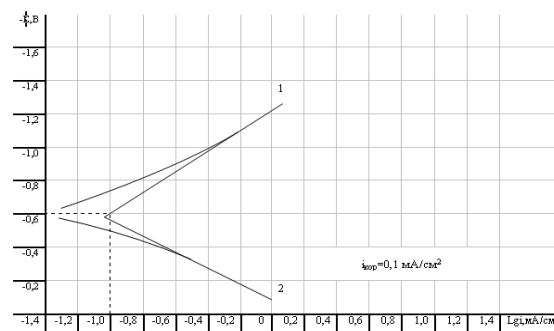


Рис. 3. Потенциодинамические E-i - кривые коррозии стали 40X, снятые в торфяной воде. Обозначение: катодная (1) и анодная (2) E-i - кривые

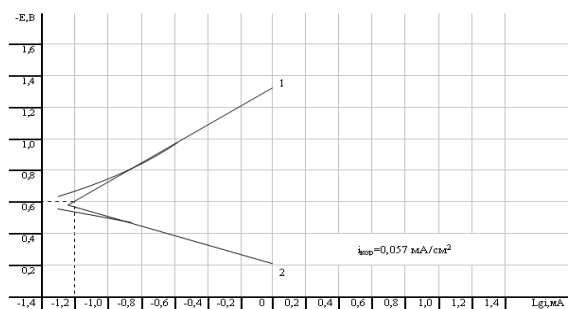


Рис. 4. Потенциодинамические E-i - кривые коррозии стали 40X, снятые в болотной воде. Обозначение: катодная (1) и анодная (2) E-i - кривые

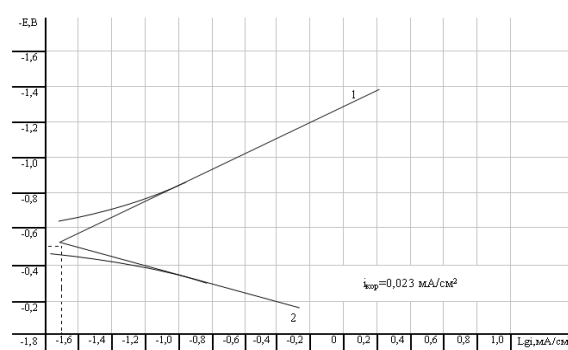


Рис. 6. Потенциодинамические E-i - кривые коррозии стали 40X, снятые в грунтовой воде. Обозначение: катодная (1) и анодная (2) E-i - кривые

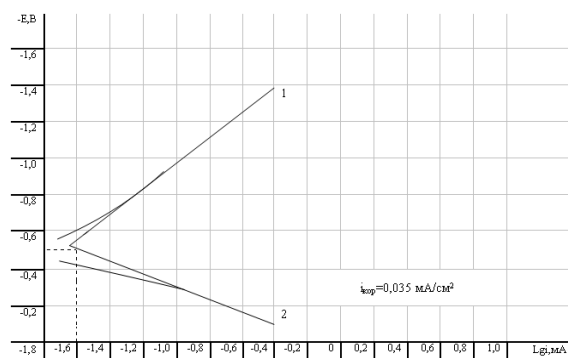


Рис. 5. Потенциодинамические E-i - кривые коррозии стали 40X, снятые в речной воде. Обозначение: катодная (1) и анодная (2) E-i - кривые

Используя ту же методику снятия анодных и катодных E-i - кривых, были определены значения $i_{кор}$ для стали 40X во всех исследуемых средах, обобщенные результаты приведены в табл. 2. Учитывая электрохимический эквивалент железа (основной компонент стали), $i_{кор}$ и время снятия E-i - кривых (0,3 часа - продолжительность коррозии), была рассчитана скорость коррозии стали во всех исследуемых средах, например в солевой среде $V_{кор} = 0,041 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{час}$ (табл. 3). Сравнение гравиметрических и электрохимических исследований при определении потери массы стальных образцов (табл. 2.) показывают их соответствие. Гравиметрические исследования потери массы стальных образцов приведены в табл. 4.

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний стали 40X в различных коррозионных средах (96 часов)

Коррозионная среда	Масса образца до испытаний (m_1), г	Масса образца после испытаний (m_2), г	Потеря массы образца, Δm , г	Скорость коррозии, $V_{корр}$ мг/см ² ·час	Скорость коррозии после электрохимических измерений мг/см ² ·час
торфяная вода	8,8031	8,7938	0,0093	0,0241	0,033
болотная вода	9,1348	9,1284	0,0064	0,0123	0,018
речная вода	10,0445	10,0412	0,0033	0,0093	0,011
грунтово-песчаная вода	9,5962	9,5934	0,0028	0,0065	0,0073
3 % раствор NaCl	9,7086	9,6980	0,0106	0,036	0,041

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний стали 40X в различных коррозионных средах (96 часов)

Коррозионная среда	Масса образца до испытаний (m_1), г	Масса образца после испытаний (m_2), г	Потеря массы образца, Δm , г	Скорость коррозии, $V_{корр}$ мг/см ² ·час
торфяная вода	8,8031	8,7938	0,0093	0,0241
болотная вода	9,1348	9,1284	0,0064	0,0123
речная вода	10,0445	10,0412	0,0033	0,0093
грунтово-песчаная вода	9,5962	9,5934	0,0028	0,0065
3 % раствор NaCl	9,7086	9,6980	0,0106	0,036

Из данных табл. 4 следует, что торфяные почвы имеют более кислую реакцию среды и в коррозионном отношении более агрессивны по отношению к стали 40Х трубопроводов. На рис. 7. представлены фотографии поверхности стали 40Х до протекания коррозионного процесса и после в растворе 3% раствора хлорида натрия, имитирующего морской климат, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Следует отметить, что светлые участки на снимках представляют продукты коррозии стали $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а темные участки - это очаги коррозии (разрушения).

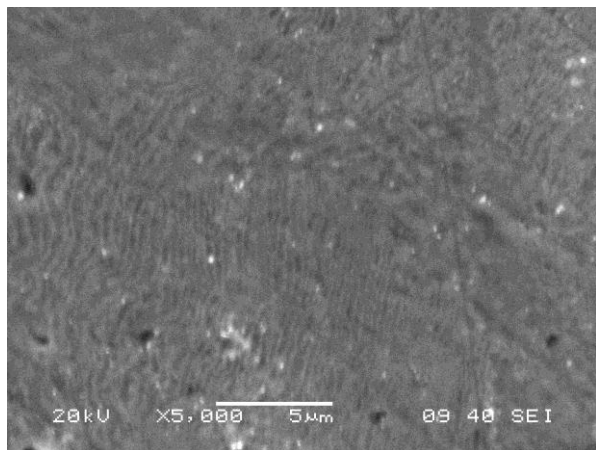


Рис. 7. Микроструктура поверхности стали 40Х до коррозии в 3-% растворе NaCl

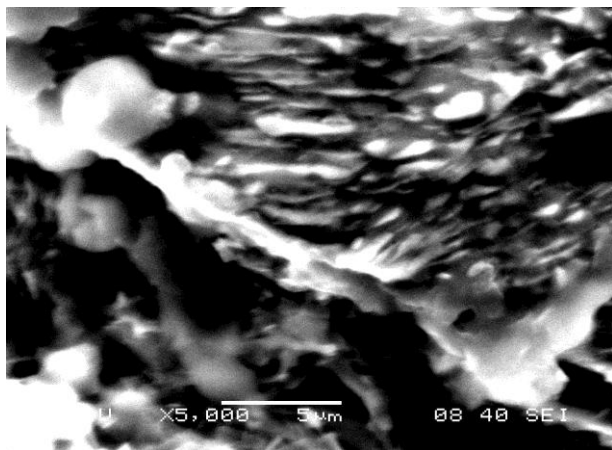


Рис. 8. Микроструктура поверхности стали 40Х в 3 % растворе NaCl после коррозии

Из анализа литературных данных установили, что проблема повышения безопасности на газопроводах остается актуальной, поскольку ежегодно происходит около 35 тыс. отказов и аварий, общая протяженность которых в России составляет около 350 тыс. км. Выполнена экспериментальная научно-исследовательская работа по определению скорости коррозии стали 40Х, используемой в производстве труб для газопроводов в различных растворах, моделирующих условия эксплуатации

для конкретных участков местности. Проведен расчет скорости коррозии трубной стали 40Х в растворах, имитирующих состав почвы и грунта, в которых эксплуатируется магистральный газотрубопровод (на конкретном примере).

Выводы:

1. В исследуемых коррозионных средах (торфяная, болотная, речная, грунтово-песчаная вода), наблюдается коррозия трубной стали 40Х с кислотной деполяризацией.
2. В процессе исследований было установлено, что торфяные воды являются более коррозионно-агрессивными в сравнении с другими водами. Это обусловлено тем, что водная вытяжка торфа имеет, кислую среду ($\text{pH} = 2,6$), чем остальные исследуемые среды.
3. Скорость коррозии трубной стали в солевой коррозионной среде, имитация морского климата, больше, чем в других исследуемых средах (торфяная, болотная, речная и грунтово-песчаная воды).
4. Для защиты магистральных трубопроводов от внешней коррозии необходимо учитывать географические пространственные особенности территории, через которую протекает участок трассы трубопровода для повышения безопасности их эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Томашов, Н.Д.* Теория коррозии металлов. – М., Изд-во АН СССР, 1958. 143 с.
2. *Красноярский, В.В.* Коррозия и защита подземных металлических сооружений / В.В. Красноярский, Л.Я. Цикерман. – М.: Высшая школа, 1968. 296 с.
3. *Улич, Г.* Коррозия металлов. – М.: Металлургия, 1968. 308 с.
4. *Семенова, И.В.* Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. 2-е изд., перераб. и доп. / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, Г.М. Флорианович. – М.: Физмат, 2006. 376 с.
5. *Смирнова, В.В.* Анализ причин аварийности, мероприятий по предупреждению опасностей и ликвидации последствий аварий на объектах нефтегазодобычи, на нефтепроводах / В.В. Смирнова, В.Ф. Мартынюк, Б.Е. Прусенко и др. // Безопасность жизнедеятельности. 2007. №7. С. 33-39.
6. *Барковская, Д.В.* Использование методологии анализа риска при оценке безопасности объектов техносферы / Д.В. Барковская, А.В. Звягинцева // Мат-лы Двенадцатого междуна. научно-практ. семинара «Практика и перспективы развития партнерства в сфере высшей школы». В 2-х томах. – Донецк: ДонНТУ, 2011. Т.2. С. 144-149.
7. *Барковская, Д.В.* Особенности проведения инженерно-технических мероприятий по повышению безопасности при эксплуатации техногенных объектов / Д.В. Барковская, А.В. Звягинцева // Машиностроение и техносфера XXI века. Сборник трудов XVIII междуна. научно-техн. конф. – Донецк: ДонНТУ. 2011. Т.1. С. 69-75.

8. Барковская, Д.В. Коррозионно-электрохимические исследования разрушений трубопроводов нефтегазового комплекса / Д.В. Барковская, А.В. Звягинцева // Материалы VII международной научно-практической конференции «Perspektywiczne opracowania są naukami technikami – 2011». Vol. 49. Chemia i chemiczne technologie Przemysł Nauka i studia. 2011. С. 13-16.

IMPACT OF NATURAL WATER COMPOSITION ON CORROSION RESISTANCE X40 STEEL OF THE MAIN PIPELINES

© 2015 A.V. Zvyagintseva, A.S. Tenkayeva, N.V. Mozgovoy

Voronezh State Technical University

Electrochemical and gravimetric researches of corrosion resistance of pipe steel 40X are conducted. Influence of the environment in which the main pipelines can be operated is studied. Speed of corrosion of pipe steel in the salt corrosion environment, imitation of sea climate is more, than in other studied environments (peat, marsh, river and soil-sand waters). Gravimetric and electrochemical methods studied influence of the nature of soil on corrosion of X40 steel used in production of gas-pipelines.

Key words: *main pipeline, corrosion resistance, peat, marsh, river and soil and sand environments, industrial safety*

*Alla Zvyagintseva, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor at the Chemistry Department.
E-mail: zvygincevaav@mail.ru
Anastasia Tenkaeva, Student
Nikolay Mozgovoy, Doctor of Technical Sciences,
Professor*