

КОРОЗИЙНА АГРЕСИВНІСТЬ СЕРЕДОВИЩ. ОСНОВНІ ПОКАЗНИКИ

Р.М. Джала, О.А. Луцик

Фізико-механічний інститут
ім. Г.В. Карпенка НАН України
м. Львів, 79060, вул. Наукова, 5
E-mail: dzhala@ipm.lviv.ua

Проведено аналіз основних типів середовищ на предмет корозійної агресивності. Виділено особливості ґрунтової та морської корозії. Зроблено аналіз морської корозії у Чорному морі. Розглянуто вплив сірководню у морській воді на корозію трубопроводів.

Вступ. Корозія металів є одною з важливих проблем світового масштабу, бо приводить до значних витрат. Економічні втрати від корозії у промислово розвинутих країнах сягають 3–5% національного прибутку. Щорічно корозія знищує до 20% виплавленого металу [1].

Метою цієї роботи є аналіз основних типів середовищ на предмет корозійної агресивності, виділення особливостей ґрунтової та морської корозії металу. А також проведення аналізу особливостей морської корозії у Чорному морі та вивчення впливу сірководню у морській воді на корозію трубопроводів та металевих конструкцій.

Аналіз основних типів середовищ на предмет корозійної агресивності. Корозія – це руйнування металу внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем [2].

Середовище, в якому відбувається руйнування металів, називають корозійним. Одним з практичних методів захисту металів від корозії є створення умов, що зменшують або повністю виключають можливість протікання корозійного процесу – використання захисних газових атмосфер, знекиснення води, катодний захист. В залежності від характеру середовища розрізняють корозію металів атмосферну, газову, ґрунтову, біокорозію, морську корозію та інші.

Особливості ґрунтової корозії. Інтенсивність корозії металів у підземних умовах зумовлена фізичними і фізико-механічними факторами. Ґрунт, як сере-

довище в якому відбувається процес корозії, характеризується взаємозв'язаними параметрами, що постійно змінюються. Кожен з цих параметрів при різному поєднанні може впливати з різною інтенсивністю, а також прискорювати або гальмувати корозійний процес [3].

Ґрунти – це капілярно-пористі системи, пори яких заповнені повітрям і водою. Вода з ґрунтом може зв'язуватись у порах, на стінках пор, у колоїдних утвореннях, у вигляді гідратованих хімічних сполук.

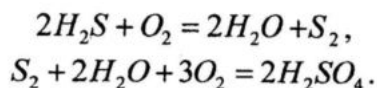
Підземні споруди експлуатуються в неоднакових ґрунтових умовах, що відрізняються по вологості, сольовому, мінеральному та гранулометричному складу. Необхідно проводити дослідження електричних властивостей ґрунту, його провідності залежно від складу ґрунту, складу та кількості електроліту (вологи), яким він просякнутий [4].

Електропровідність ґрунту пов'язана з наявністю у ґрунті вільних електронів та заряджених частинок (йонів, колоїдів). Цей показник також залежить від властивостей ґрунту – мінерального складу, вологості, мінералізації, порового розчину, структурно-текстурних особливостей, температури, пористості та тріщинуватості [5]. Існують різні механізми електропровідності ґрунтів. Можна виділити провідність по зволжених гранулах ґрунту і по порах ґрунту. Гранули ґрунту зволожуючись утворюють провідні зони. При збільшенні вологості ґрунту зони провідності розширюються. Коли досягається повна насиченість ґрунту водою, провідність більше не зростає. Провідність зростає за рахунок збільшення пропускної здатності каналів провідності. Дослідження електропровідності ґрунту є важливою задачею, бо саме він виступає електролітичним середовищем при катодному захисті металоконструкцій.

Суттєво змінити хід корозійного процесу можуть і мікроорганізми. У ґрунтах живуть і розвиваються два їх види: аеробні (можуть існувати тільки при наявності кисню) і анаеробні (для забезпечення їх життєдіяльності кисень не потрібен). Вони впливають на коро-

зію металів. Ґрунтову корозію металевих споруд, викликану життєдіяльністю живих мікроорганізмів, називають біологічною (біокорозія) або біохімічною [2].

Аеробні ґрунтові мікроорганізми є двох видів: одні приймають безпосередню участь в осадженні заліза, інші – окислюють сірку. Оптимальною умовою для існування анаеробних сіркобактерій є кисле середовище (рН 3–6). Сіркобактерії окислюють сірководень у сірку, а потім у сірчану кислоту по наступних рівняннях:

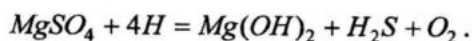


У місцях найбільшого скупчення сіркобактерій концентрація сірчаної кислоти може досягати 10%. Це суттєво прискорює ґрунтову корозію, особливо сталі.

При рН ґрунту 4–10 розвиваються бактерії, що переробляють залізо. Ці бактерії в процесі своєї життєдіяльності поглинають іони заліза, а виділяють його нерозчинні сполуки. У місцях скупчення залізобактерій збільшується гетерогенність поверхні. Це явище також впливає на швидкість ґрунтової корозії.

Анаеробні мікроорганізми можуть виробляти вуглеводні, сірководень, вугільну кислоту та інші хімічні сполуки. Вони можуть руйнувати захисні покриття, впливати на хід анодної і катодної реакції, міняти характеристики ґрунту.

Серед анаеробних мікроорганізмів найбільш небезпечними є сульфатредуючі бактерії. Оптимальні умови для їх існування – ґрунт із значенням рН 5,5–8 (болотні, глинисті, намулисті ґрунти). Бактерії відновлюють сульфати, що містяться у ґрунті.



Виділений кисень забезпечує протікання реакції на катоді. Сірководень і сульфідні в ґрунті є причиною появи на поверхні експлуатованої конструкції пористого шару сульфідів заліза.

Таким чином, основними факторами, що визначають інтенсивність ґрунтової корозії є структура ґрунтів, їх хіміко-

мінералогічний склад, електропровідність, вологість, концентрація водневих іонів, повітропроникність, вміст газів, наявність мікроорганізмів, температура.

Корозійна агресивність морської води. Морська вода є добре аерованим ($8 \text{ мг/л } O_2$) нейтральним ($pH = 7,2-8,6$) електролітом з високою електропровідністю, обумовленою наявністю солей (головним чином, хлоридів і сульфатів натрію, магнію, кальцію і калію). Велику небезпеку становить наявність у морській воді іонів Cl^- , що є іонами-активаторами, які перешкоджають утворенню пасивних плівок на поверхні металу. В ній є велика кількість мікроорганізмів, що сприяють прискоренню корозії і обростанню металоконструкцій у воді. Морська корозія протікає по електрохімічному механізму переважно з кисневою деполяризацією. Тут корозія може протікати по змішаному дифузійно-кінетичному типу. Залежно від умов: дифузійний – нерухома морська вода, наявність на металі великої кількості вторинних продуктів корозії; кінетичний – при швидкому русі морської води або судна. Катодний процес при цьому йде на поверхні металу з захисною плівкою, а анодний – у порах, тріщинах та інших дефектах цієї плівки.

Електропровідність морської води залежить від тиску (глибини), температури і солоності. Ефект тиску складає всього лише 5% для максимальної глибини і не відіграє суттєвої ролі. Зміна солоності на 1г/л викликає зміну електропровідності на 2,5% для морської води середньої солоності (35г/л) при температурі 20°C [6]. Отже, температура є домінуючим фактором, від якого залежить електропровідність морської води. Значення електропровідності можуть лежати в основному в діапазоні від 3 мо/м (поблизу дна на великих глибинах, де температура постійна в межах $1,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$) до 6 мо/м (на поверхні найбільш теплих водних мас з температурою 30°C). Зміна електропровідності морської води залежно від глибини спостерігається у порівняно тонкому поверхневому шарі, обмеженому поверхнею і термоклинном, який відомий океанологам

під назвою верхнього перемішаного шару. У більшості випадків зміна електропровідності в цій обмеженій зоні несуттєва, і електропровідність океанічної води можна вважати постійною і рівною її середньому значенню по глибині, близькому до 3,3 мо/м, для кожної ділянки відкритого океану [6].

До особливостей морської корозії відносять агресивність води і атмосфери, вплив ерозії і кавітації, прояв контактної корозії металів, вплив обростання металевих конструкцій морськими рослинами і тваринними організмами, наявність на поверхні металу глибоких корозійних уражень.

Таким чином, на інтенсивність морської корозії металів впливає температура, елетропровідність, наявність іонів Cl^- , сірководню, аеробних і анаеробних мікроорганізмів, границя контакту води з повітрям на металевій поверхні, швидкість руху води, наявність прокатної окалини на сталі.

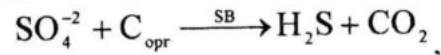
Джерела утворення сірководню у Чорному морі. Органічний світ Чорного моря бідний унаслідок того, що 90% об'єму його водних мас насичені сірководнем. Специфічною особливістю Чорного моря є підняття отруйного сірководневого середовища.

Глибина залягання сірководневого шару у Чорному морі не всюди однакова. Біля берегів Криму верхня границя цього шару лежить на глибині 150 м, біля берегів Кавказу – 200 м, а в центральній частині моря – 80–100 м. Поверхня сірководневого шару в морі піднімається до центру у вигляді куполу і опускається біля берегів. Таке розміщення поверхні сірководневого шару – наслідок більшого перемішування вод у прибережній частині і циклонічний характер загальної циркуляції вод моря.

У донних відкладеннях концентрація сірководню на порядок вища ніж у воді. Виділяють три джерела сірководню в Чорному морі: відновлення сульфатів сульфатредуючими бактеріями; виділення сірководню при розкладанні сірковмісних органічних залишків; поступлення сірководню з літосфери.

Основним природним джерелом утворення сірководню в Чорному морі є

процес його відновлення з присутніх у воді сульфатів, що безперервно поступають з Мармурового моря, при безкисневому розкладанні органічних речовин. Цей процес відбувається при участі сульфатредуючих бактерій, що використовують кисень для своєї життєдіяльності [7]. Реакція утворення сірководню:



де SB – сульфатредуючі бактерії. Крім прямої реакції утворення сірководню із сульфатів можливе утворення сірководню через проміжні продукти.

Другим природним джерелом утворення сірководню є анаеробний розпад багатих сіркою органічних залишків відмерлих організмів. В результаті евтрофікації (надлишкової присутності у морських водах сполук азоту і фосфору) стало обширне “цвітіння” моря через масовий розвиток мікрободоростей. Відмираючи і розкладаючись, водорості забирають з води кисень, створюючи таким чином сприятливі умови для накопичення сірководню.

У Чорному морі, де водообмін практично проходить тільки до глибини 150–200 м, а у товщі води постійно іде “дощ” відмерлої органіки – опускаються на дно останки рослинних і тваринних організмів, вміст сірководню на глибині 150 м визначається у 0,19 мг на 1 л морської води, а на 200 м – вже 0,83 мг на 1 л води. З глибиною вміст сірководню росте і на 2000 м досягає 9,60 мг/л, зростаючи у 50 раз порівняно з початковим (на глибині 150 м).

Третім джерелом утворення сірководню є його надходження в Чорне море через тріщини в земній корі або з гідротермальними водами.

Важливо враховувати, що джерелом кисню Світового океану поряд з атмосферою, являється і літосфера. Отже, цей факт і існування аеробних умов в придонному шарі підтверджує збільшення кількості сірководню на глибині нижче 1500 м [8].

Важливим фактором у накопичуванні сірководню в Чорному морі є антропогенне навантаження.

Таким чином, головним джерелом виникнення сірководню у морі є біохімічне відновлення розчинених сульфатів до сірководню під впливом сульфатредукуючих бактерій при відсутності кисню та при наявності органічних речовин (процес сульфатредукції), розпад багатих сіркою білкових органічних залишків відмерлих організмів (гниття), надходження сірководню із тріщин у земній корі. Перші дві причини мають як природну, так і антропогенну складову.

Важливе значення щодо морської корозії металевих конструкцій має існування тризональної просторової структури сірководню у Чорному морі – три “сульфідних клини” у шарах 100 – 110 м, 130 – 170 м, 200 – 500 м.

Сірководень є агресивним газом, який провокує кислотну корозію. Боротися з такою корозією важко: не дивлячись на добавки інгібіторів кислотної корозії, труби з спеціальних марок нержавіючої сталі швидко виходять з ладу.

Одним із найнебезпечніших видів корозійно-механічного руйнування сталей та сплавів є корозійне розтріскування в середовищах, що містять сірководень [9]. Сірководень пришвидшує суцільну та виразкову корозію сталей з одночасним їх інтенсивним наводнюванням, що викликає корозійно-водневі та корозійно-механічні руйнування.

Крім сірководневої корозії, є й інші специфічні види руйнування у сірководневому середовищі: поверхневе пухиріння, воднем ініційоване розтріскування (VIP), сірководневе корозійне розтріскування під напруженням (СКРН).

Висновок. Важливим показником ґрунтової корозії є електропровідність ґрунту, яка пов'язана з мінеральним складом і вологістю, та наявністю у ґрунті мікроорганізмів. Корозійна агресивність морської води пов'язана з електропровідністю, яка залежить від температури, наявності іонів хлору і сірководню.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Кофанова Н.К.* Коррозия и защита металлов. – Алчевск: Донбасский горнометаллургический институт. – 2003. – 179 с.
2. *Стрижевский И.В., Зиневич А.М., Никольский К.К., Глазков В.И., Котик В.Г.* Защита металлических сооружений от подземной коррозии. – М.: Недра – 1981. – 293 с.
3. *Корнієнко С., Корбутяк О.* Проблеми впливу ґрунтового середовища на корозію магістральних газопроводів України // Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка. – 2008. – С. 36 – 34.
4. *Єлізаров М.* Дослідження особливостей електропровідності вологого ґрунту // Вісник Львівського університету. Серія фізична. Вип. 41. – 2008. – С. 180 – 186.
5. *Гамкало З.Г., Бедернічек Т.Ю., Партика Т.В., Партем Ю.І.* Питома електропровідність водних суспензій ґрунту як експрес-критерій ґрунтової діагностики // Вісник Львівського університету. Біологічні системи. Т.4. Вип.1. – 2012. – С. 16 – 19.
6. *Filloux J.H.* Instrumentation and experimental methods for ocean studies // Geomagnetism. V.1, Academic Press, 1987. – P.p. 143 – 248.
7. *Розроблення рекомендацій щодо шляхів зменшення сірководневого забруднення Чорного моря та можливості використання цього сірководню /* Заключний звіт про НДР УкрНДІП, Харків. – 2009.
8. *Михайлов В.И., Капочкина А.Б., Капочкин Б.Б.* Причины сероводородного заражения водных объектов и опасность отравления этими газами. // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАН Украины. – Вып.15. – 2010. – С. 256 – 260.
9. *Хома М.С.* Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Т 46, №2. – 2010. – С. 55 – 66.