

Всеволод Притула
КОРРОЗИЯ В МЕРЗЛОТЕ

Доктор технических наук, профессор Всеволод Всеволодович Притула обобщает известные и новые теоретические и экспериментальные данные, которые позволяют открыть ряд принципиально новых возможностей технического прогресса в области защиты трубопроводов от коррозии и дают возможность получить достоверную научно-техническую информацию по следующим проблемным направлениям: теоретические основы кинетики и динамики коррозионных процессов на трубной стали в промерзающих грунтах различной влажности; оценка опасности коррозионного разрушения западносибирских и северных подземных трубопроводов при низких и циклически знакопеременных температурах; районирование территории Республики Коми и Сибири по условиям и степени коррозионной опасности и классификация условий применения противокоррозионной защиты подземных трубопроводов.

Книга предназначена для студентов, преподавателей вузов и специалистов в области защиты трубопроводов от коррозии.

Книга издана при финансовой поддержке группы компаний
«Пермснабсбыт»:
ЗАО «ППМТС «Пермснабсбыт», ООО «ЗНГА Анодъ», ООО ЭК «Радуга».

ISBN 978-5-902616-14-6

© В. В. Притула, 2013
© Издательство «Книжная площадь», 2013

Введение

Подземные магистральные трубопроводы являются важнейшими топливно-энергетическими объектами нашей страны. Бесперебойная подача газа, нефти и нефтепродуктов обеспечивает работу многих предприятий различных отраслей народного хозяйства. Одной из главных народнохозяйственных задач по ускорению научно-технического прогресса, модернизации и повышению эффективности производства является надежность топливно-энергетической системы страны.

Для добычи и транспортировки нефти, газа и нефтепродуктов, доля которых в топливно-энергетическом балансе достигает 72%, создана мощная система магистральных и промысловых трубопроводов, общая протяженность которых превышает 270 тыс. км. Огромная поверхность стальных подземных магистралей, составляющая около 660 млн м², подвержена коррозионному воздействию грунтов. От эффективности противокоррозионной защиты трубопроводов зависит сохранность огромного количества металла, которое сейчас составляет почти 65 млн тонн. Коррозионная проблема обостряется тем, что наша страна первой в мире начала строить и эксплуатировать трубопроводы большого диаметра (в среднем 1200 мм) и с большими рабочими давлениями.

В связи с изложенным чрезвычайно важной является проблема изучения кинетики и динамики процессов коррозии и катодной защиты трубной стали в сильнообводненных грунтах при циклически знакопеременных температурах, а также разработка методов и средств электрохимической защиты подземных трубопроводов в условиях глубокого промерзания грунтов и наличия подстилающего слоя многолетнемерзлых грунтов. Актуальность решения этой проблемы в последнее время еще более возросла в связи с тем, что перед газовой отраслью была поставлена задача освоения транспортировки охлажденного и сжиженного природного газа.

Целью всех исследований по решению указанной проблемы является разработка теоретических основ и предложение практических мето-

дов защиты от подземной коррозии полузаглубленных и заглубленных магистральных трубопроводов большого диаметра, проложенных в многолетнемерзлых и глубокопромерзающих грунтах северных районов Западной Сибири и Республики Коми, эксплуатируемых в низкотемпературном и циклически знакопеременном режимах.

Исследования, необходимые для достижения поставленной цели, направлены на решение нескольких основных задач, к числу которых относятся оценка коррозионных условий работы подземных трубопроводов при низких и циклически знакопеременных температурах и различной влажности грунта и выяснение кинетики и динамики коррозионных процессов в грунтах и физической сущности действия катодной защиты с учетом влияния температуры и влажности грунта.

В методах оценки коррозионных условий работы, исследованиях кинетики и динамики коррозионных процессов и выборе критериев защиты подземных трубопроводов в полной мере сочетаются теоретический анализ и лабораторное экспериментальное моделирование.

Теоретический анализ литературных источников в первую очередь учитывает работы Г. В. Акимова, И. Л. Розенфельда, Ю. Н. Михайловского, Н. Д. Томашова, А. Н. Фрумкина, Я. М. Колотыркина, О. Я. Самойлова, В. В. Скорчелетти, Б. Б. Дамаскина, А. А. Ананяна, К. Феттера, Д. Бокриса, М. Пурбэ, К. Эрдеи-Груз и ряда других ученых.

Лабораторное экспериментальное моделирование на основе современных электрохимических методов исследования и ускоренных коррозионных испытаний, изложенных в работах И. Веникова, Ю. Н. Михайловского, Э. Егера, А. Залкинда, Л. И. Фреймана, включает снятие и изучение гальвано- и потенциостатических поляризационных кривых, определение pH приэлектродной области, осциллографию, оценку весовых потерь массы электродов в реакторах, различные химические анализы, в том числе ЯМР- и ДТА-методом, масс-спектроскопию и т. п. Полевое экспериментальное моделирование на полу производственных образцах и натурная оценка изучаемых явлений на действующих трубопроводах выполнены с учетом принципов, изложенных названными ранее авторами.

Проведенный таким образом комплекс научных исследований позволил впервые обобщить известные и получить новые данные по таким вопросам, как:

а) влияние влажности, концентрации и состава солей, литологии и криологии грунта при низких температурах на его удельное сопротивление и коррозионную агрессивность;

б) районирование и классификация территории распространения многолетней мерзлоты в СССР по степени коррозионной агрессивности;

в) оценка поляризационных характеристик и выявление степени защиты при различных потенциалах трубной стали в грунте для широкого диапазона знакопеременных температур с учетом теплового поля трубопровода в условиях глубокого зимнего промерзания грунтов и многолетней мерзлоты;

г) влияние коррозионных разрушений различной формы и размеров на фактическую защищенность трубопроводов при изменении уровня потенциалов.

Результаты изучения коррозионных условий северных районов Западной Сибири, Республики Коми, Канады и Аляски теоретического анализа основных функциональных связей, обуславливающих механизм процессов коррозии, и обширного комплекса экспериментальных исследований в лабораторных и полевых условиях позволяют выделить три основных направления, которые открывают принципиально новые возможности технического прогресса в области защиты трубопроводов от коррозии, использование особенностей коррозионного окисления трубной стали под влиянием сильнообводненного грунта в условиях ограниченного доступа кислорода, а также использование особенностей коррозионных процессов на подземных трубопроводах при температурах, соответствующих условиям фазовых переходов воды.

Предварительно выполненные по первому направлению исследования позволяют полагать, что при условии преобладания окисляющего влияния водорода грунтовой воды в результате коррозионного процесса постадийно образуются сложные комплексы типа легандов, которые могут значительно тормозить дальнейшее коррозионное разрушение трубной стали. В связи с тем, что в обычных условиях образующиеся комплексы продуктов коррозии являются неустойчивыми, возможным путем уменьшения скорости коррозии может явиться их стабилизация на стадии образования первичных продуктов окисления стали.

Исследования, проведенные ранее по второму направлению, показали, что при низких температурах, близких к условиям фазовых переходов воды, в результате первичной стадии коррозии на поверхности стали образуются соединения железа, принципиально отличные по составу и строению от продуктов коррозии, образующихся при нормальной положительной температуре. Свойства первичных продуктов коррозии трубной стали в грунте при низкой температуре соответствуют

значительному торможению дальнейших коррозионных процессов. В условиях коррозии трубной стали в грунте при низких температурах критерии катодной защиты могут быть существенно (на 20÷25%) снижены при сохранении неизменной степени защиты. Этого можно достичь за счет обеспечения устойчивого равновесия между значениями потенциала, pH и плотности тока катодной защиты в системе «электрод — приэлектродный слой электролита грунта». Условия обеспечения такого равновесного состояния трубной стали в различных электролитических средах и при различных температурах могут быть определены путем построения впервые сформированных тройных диаграмм равновесия, являющихся дальнейшим развитием известных диаграмм Пурбе.

Обобщение известных и получение новых теоретических и экспериментальных данных, которые позволяют открыть ряд принципиально новых возможностей технического прогресса в области защиты трубопроводов от коррозии, дало возможность получить достоверную научно-техническую информацию по следующим проблемным направлениям:

1. Теоретические основы кинетики и динамики коррозионных процессов на трубной стали в промерзающих грунтах различной влажности.
2. Оценка опасности коррозионного разрушения западносибирских и северных подземных трубопроводов при низких и циклических знакопеременных температурах.
3. Районирование территории Республики Коми и Сибири по условиям и степени коррозионной опасности и классификация условий применения противокоррозионной защиты подземных трубопроводов.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ФАКТОРЫ КОРРОЗИОННОЙ ОПАСНОСТИ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ТРУБОПРОВОДОВ В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ И ГЛУБОКОПРОМЕРЗАЮЩИХ ГРУНТАХ

1.1. Физико-химические коррозионные характеристики льда

Сложная система тонкодисперсных горных пород Западной Сибири и северных районов, основными компонентами которой являются твердые минеральные частицы различной фракции и жидкая компонента, состоящая из слабоминерализованной воды с повышенным содержанием растворенных газов, включает многолетнемерзлые и сезонноактивные формы грунта. При мерзлом состоянии горных пород содержащаяся в них вода переходит в твердую ее фазу — лед. Понижение температуры воды и ее фазовые переходы сильно влияют на физико-химические свойства разбавленного водного электролита грунта, в первую очередь изменя его электрические свойства. Как показано многими исследованиями [1—4], кристаллизация грунтовой воды в условиях Западной Сибири и северных районов начинается с наименее ориентированных молекул при температуре ниже 0°C. При дальнейшем понижении температуры происходит постепенная кристаллизация остальных молекул воды, однако наиболее ориентированная их часть способна оставаться в некристаллическом состоянии до температуры около -80°C. Наличие незамерзшей воды при отрицательных температурах около 0°C обуславливают дальнодействующие (ион-дипольные) силы между активными центрами поверхности частиц грунта и ближайшими молекулами воды, нарушающие трансляционное движение и искажающие

общую структуру воды. Понижение температуры, согласно представлениям О. Я. Самойлова [5], приводит к восстановлению фиксированной структуры воды, ранее размытой тепловым движением ее молекул. Уменьшение энергии теплового движения проявляется в изменении полной энергии диполя воды:

$$U = -\frac{\mu e Z}{\epsilon l^2} \cos(\hat{\mu}; E) + U_1, \quad (1.1)$$

где: μ — дипольный момент;

e — электрический заряд иона (активного центра);

Z — валентность;

ϵ — диэлектрическая проницаемость воды;

l — расстояние между ионом (активным центром) и центром дипольной молекулы воды;

E — напряженность поля иона (активного центра);

U_1 — энергия ослабления электрического взаимодействия под влиянием межмолекулярного взаимодействия (короткодействующие силы).

При образовании кристаллической структуры льда происходит дегидратация ионов (активных центров) и молекулы воды выходят из-под влияния дальнодействующих сил. Рентгенографические

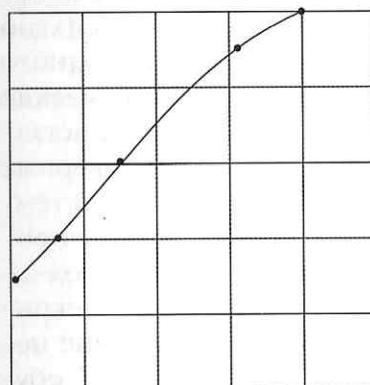


Рис. 1.1. Изменение координационного числа молекул воды при ее охлаждении

исследования Моргана и Уоррена показали, что при их охлаждении координационное число молекул воды приближается к координационному числу молекул во льду (рис. 1.1). При этом происходит усиление влияния короткодействующих сил между молекулами воды, которые стремятся сгруппировать их в тетраэдрическую координацию, соответствующую структуре льда. Такие явления происходят уже в переохлажденном (ниже 0°C) электролите грунта, сохраняющем еще жидкое состояние, но предрасположенном для перехода в кристаллическую мерзлоту.

Лед представляет собой кристаллическую структуру воды, соответствующую определенному сочетанию окружающей температуры и давлению среды. Размеры кристаллов льда составляют от десятых долей миллиметра до метра и находятся в постоянном изменении. Кристаллы льда отличаются резкой анизотропностью механических свойств. В кристаллическом состоянии льда различают три основных вида структуры [13]:

а) сплошная кристаллическая, образующаяся при спокойном равномерном промерзании;

б) игольчатая, с пузырьками воздуха, образующаяся на участках соприкосновения льда с водой;

в) слоистая, образующаяся при периодическом промерзании отдельных слоев воды.

Кроме того, известны еще три вида структуры: фирновая (зернистая), неправильная мелкоагрегатная и рыхло-чешуйчатая. Наиболее полная и детализированная классификация структурного состояния льда разработана в 1955 г. П. А. Шумским. Общая диаграмма состояний системы «вода — пар — лед» представлена на рис. 1.2.

При спокойном замерзании воды в верхних слоях льда преобладают кристаллы с осьями, параллельными поверхности замерзания. По данным Б. А. Савельева, для озер и других спокойных водоемов этот слой может достигать мощности 18 см. Ниже этого слоя начинается образование кристаллов льда с вертикальными осями. Общей точкой базового состояния является точка А (рис. 1.2), которой соответствуют параметры: температура +0,0099°C; давление 0,006 ат. Дальнейшее увеличение давления снижает температуру плавления льда на 0,0075°C/ат. При ориентировочном одностороннем давлении удельная величина снижения температуры плавления составляет около 0,01°C/ат. Это объясняется анизотропностью свойств кристаллов льда. Указанный характер изменения температуры плавления льда приводит

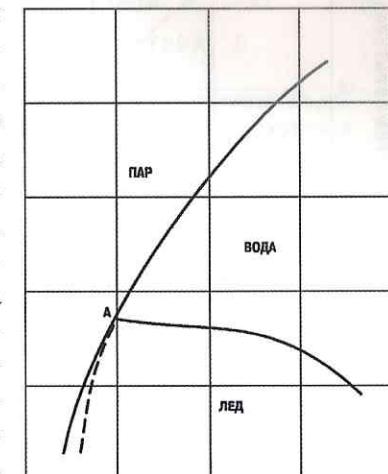


Рис. 1.2. Диаграмма состояний лед — вода — пар

к тому, что в условиях многолетней мерзлоты на глубине раствор электролита сохраняется в незамерзшем состоянии и при температурах ниже 0°C. Характер фазового состояния системы «лед — вода» в значительной степени зависит от концентрации растворенных солей и наличия посторонних включений в растворе. В грунтовых условиях при отсутствии центров кристаллизации вода может находиться в переохлажденном состоянии при температуре до $-3 \div -4^{\circ}\text{C}$ (для капель воды эта величина достигает -72°C). Присутствие в воде растворенных солей малой концентрации при охлаждении ниже 0°C приводит к выделению чистого льда и увеличению концентрации раствора. Раствор высокой концентрации при охлаждении становится перенасыщенным и из него начинают выделяться кристаллы соли. Примерная диаграмма фазовых состояний водного раствора поваренной соли представлена на рис. 1.3. При малой концентрации раствора большая его часть сосредоточена в виде пленок или изолированных включений на границах кристаллов льда. По мере дальнейшего охлаждения концентрация раствора возрастает, а его количество уменьшается. Общий характер изменения состояния системы «лед — вода» оказывает основное влияние на характер изменения удельного сопротивления грунта при промерзании. Зависимость сопротивления льда от его температуры (близкая к логарифмической) представлена на рис. 1.4.

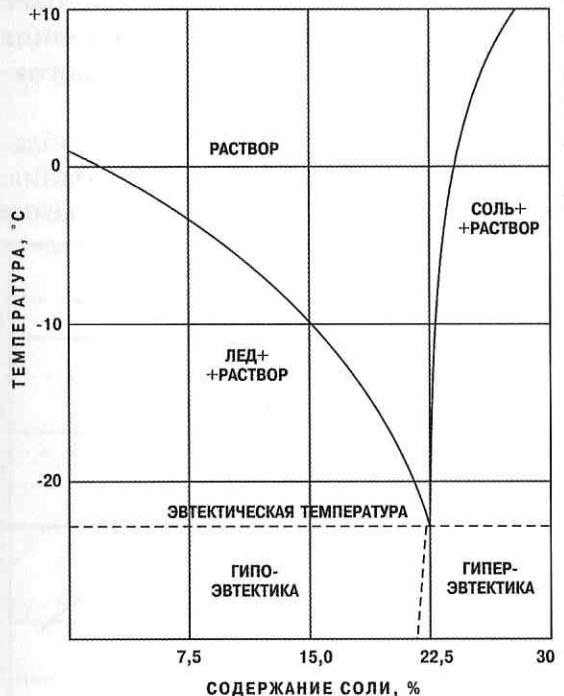


Рис. 1.3. Диаграмма состояний водного раствора хлористого натрия

Вода, содержащаяся в мелкодисперсных грунтах Западной Сибири и северных районов, обладает

специфическими особенностями, связанными с ее агрегатным состоянием в виде тонких пленок. Ориентирующее влияние активных центров поверхности частиц грунта нарушает упорядоченное трансляционное движение ближайших молекул воды и нарушает ее структуру, что затрудняет процесс кристаллизации. Экспериментально показано [7], что на поверхности кристаллов проводимость пленки воды толщиной 80 Å (около 30 условных молекулярных слоев) более чем в 4 раза превышает проводимость пленки в 20 Å (около 8 слоев). Это может быть следствием различного структурирования молекул воды относительно активных центров кристаллов.

Опытным путем было установлено, что если пленки воды толщиной не менее 1,6 мкм обладают диэлектрической проницаемостью около 80, то с уменьшением толщины пленки происходит снижение этого показателя до величины 4,5 при толщине порядка 0,07 мкм. Таким образом, можно полагать, что в этих условиях молекулы воды практически лишены свободы вращательного движения. В пленочном состоянии изменяются и другие свойства воды [8]. Вязкость пленки воды толщиной 40—69 Å примерно в 3 раза выше, чем у объемной воды. При этом общее понижение температуры в объеме свободной воды от $+20$ до -9°C , в свою очередь, вызывает повышение ее вязкости с 1,0 до 2,55 сантипуаза [9].

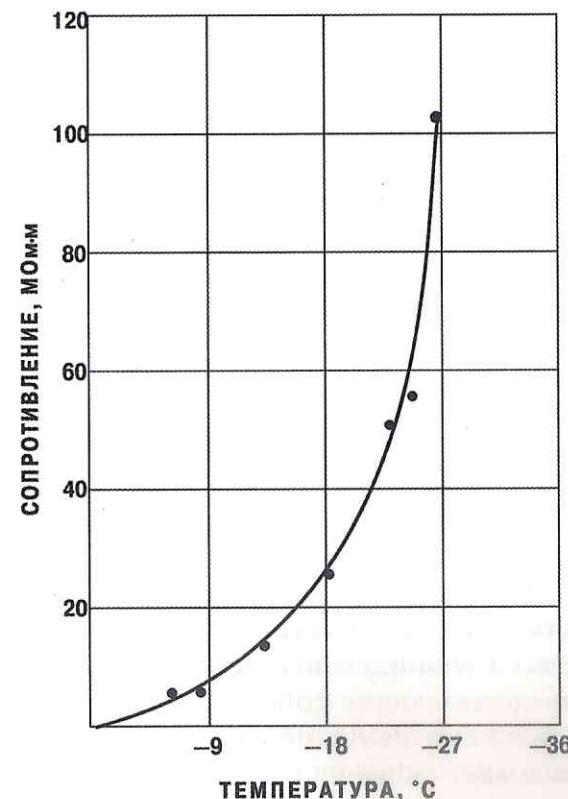


Рис. 1.4. Удельное сопротивление льда при различной температуре охлаждения

Если гидратация ионов или соответствующее влияние дальнодействующих сил характеризуется тепловым эффектом порядка десятков килокалорий, то межмолекулярные силы взаимодействия молекул воды, обусловленные водородными связями, соответствуют тепловому эффекту порядка 4,5–5 ккал/моль. Ориентационные силы $E_{\text{оп}}$ обоих порядков, согласно Кеезому, характеризуются соотношением:

$$E_{\text{оп}} = -\frac{2 P_e}{3 r^o} \frac{1}{KT}, \quad (1.2)$$

где: P_e — дипольный момент;

r^o — расстояние между взаимодействующими частицами жидкости;

K — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура.

При понижении температуры влияние короткодействующих сил возрастает быстрее, чем дальнодействующих, и происходит начало группирования молекул воды в тетраэдрические структуры, представляющие собой центры кристаллизации [1]. Возмущающее влияние активных центров поверхности минеральных частиц грунта вызывает смещение температуры начала этого процесса ниже 0°C, что приводит к существованию переохлажденного водного электролита в грунтах Западной Сибири и северных районов. Структура переохлажденной воды имеет слабоориентированное состояние, поэтому дальнейшее понижение температуры вызывает быстрый фазовый переход воды в лед. Выделившиеся кристаллы льда оказываются в динамическом равновесии с незамерзшей частью воды, молекулы которой находятся под ориентирующим влиянием дальнодействующих сил, очевидно, в аморфном, стекловидном состоянии.

Таким образом, можно констатировать, что коррозионные процессы на поверхности трубной стали, контактирующей со льдом, принципиально возможны, но их интенсивность зависит от температуры охлаждения, влияющей на различные коррозионные факторы.

1.2. Электрические характеристики промерзающего грунта

Рассматривая структуру мерзлого грунта, Д. Андерсон и Н. Моргенштерн [10] полагают возможной его электропроводность, обеспечиваемую наличием в системе «силикат — вода — лед» непрерывного приграничного слоя, содержащего ионы почвенного электролита. Возможность перемещения зарядов, по их мнению, увеличивается благодаря влиянию диссоциированных молекул воды, находящихся у центров электрических зарядов на поверхности частиц грунта. Практические данные Г. Леонардса и О. Андерсланда [11] о низкочастотной проводимости замерзших грунтов были подтверждены и П. Хекстра [12, 13]. Фактически все носители зарядов в электролите талого грунта при замерзании концентрируются в сплошном непрерывном приграничном слое воды на поверхности раздела мерзлой и талой фаз. Физические характеристики ионов, обуславливающие степень электропроводности в этих условиях, как полагают Д. Андерсон и Н. Моргенштерн, сохраняются в том же виде, что и в водных растворах при нормальной температуре. Однако этот вопрос изучен еще недостаточно.

При прохождении электрического тока через мерзлый грунт имеют место и осмотические явления. Скорость миграции воды, как и для талого грунта, зависит от силы и частоты наложенного электрического тока. Хотя само явление электроосмоса не ограничивается в мерзлом грунте какими-либо прямыми, количественно оно уменьшается, так как при промерзании в условиях постоянной ЭДС снижается общая величина протекающего через грунт тока. Хотя в первом приближении общее число носителей заряда остается постоянным, проводимость замерзающего грунта понижается. Это вызывается перманентным уменьшением толщины пленки незамерзшей влаги в приграничной области, а также возможным увеличением числа нарушений ее сплошности, ограничивающим пути перемещения ионов. Такое предположение подтверждается данными о влиянии давления на величину проводимости при постоянной температуре грунта. Увеличение давления вызывает рост толщины пленки влаги и повышает ее сплошность. При этом проводимость грунта увеличивается.

Диэлектрические свойства системы «грунт — электролит» при промерзании были исследованы многими авторами: Д. Мэми и Д. Шоссидоном [14, 15], Ф. Вейлером и Д. Шоссидоном [16], П. Хекстра и В. Дойлем [17]. Для частоты $9,8 - 10^9$ Гц они наблюдали в Na-монтмориллоните резкий перелом у функции диэлектрических потерь при температуре около -50°C . При этом энергия активации для наивысшей и самой низкой температур составляла, соответственно, около 6,0 и 0,3 ккал/моль. При частоте 10^{-5} Гц перелом функции

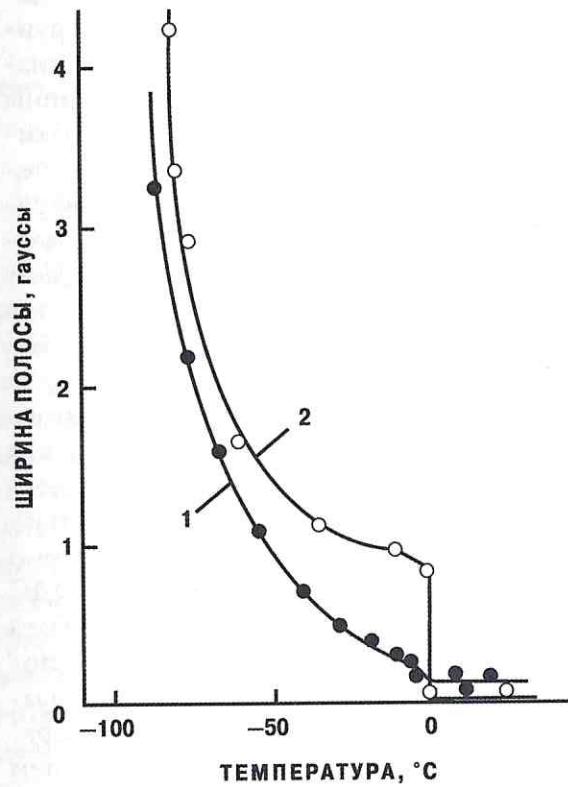


Рис. 1.5. Изменение спектра поглощения протонов ЯМР в зависимости от температуры для Na-монтмориллонита (бентонит «Вайоминг»):
1 — весовая влажность 26%;
2 — весовая влажность 200%.

Аррениуса у этого минерала проявлялся при температуре около -70°C с энергией активации порядка 12 ккал/моль. Как показал спектр ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), при этой температуре происходит большое изменение подвижности протонов в замерзшей глиняной смеси (рис. 1.5). Следует заметить, что все низкотемпературные фазовые переходы в приграничном слое воды заканчиваются при температуре около -50°C . Разница в энергии активации для диэлектрических потерь в микроволновом диапазоне, по сравнению с радиочастотами, свидетельствует, по мнению П. Хекстра и В. Дойля, о различной природе носителей зарядов в этих областях частотного спектра. Они полагают так же, как

и Д. Фрипиат [18], что в диапазоне радиочастот преобладает протоновая проводимость (рис. 1.6).

Потенциалы замерзания и оттаивания имеют большое значение в кинетике коррозионных процессов. В настоящее время многими исследователями установлено наличие разности потенциалов между отрицательно заряженными кристаллами льда и окружающим электролитом. В работах Е. Мерфи [19] исследованы потенциалы замерзания 15 различных разбавленных электролитов. При низких концентрациях потенциал замерзания льда положительный, а при высоких — отрицательный по отношению к незамерзшему электролиту. Для всех электролитов, за исключением NH_4Cl , потенциал замерзания проходил через 0 при концентрациях в пределах от 10^{-6} до 10^{-5} моль/л. Положительный потенциал льда достигал 120 В, тогда как отрицательный не превышал 30 В. Объясняя это явление, В. Дрост-Хансен [20] предполагает, что некоторые ионы могут быть захвачены линзой и будут стремиться снизить внутреннее напряжение линзы, вызванное изменением на $2-4^\circ$ угла связи водорода в молекуле воды, необходимом для перехода ее из жидкой фазы в линзу льда. Адсорбция ионов происходит преимущественно ориентированно-полярным слоем льда на границе электролит — лед и возрастает по мере развития этой границы. Е. Мерфи, со своей стороны, рассматривает влияние на этот процесс ориентации диполей воды при гидратации ионов. Большие замеренные потенциалы замерзания являются, как он полагает, результатом роста цепи частично

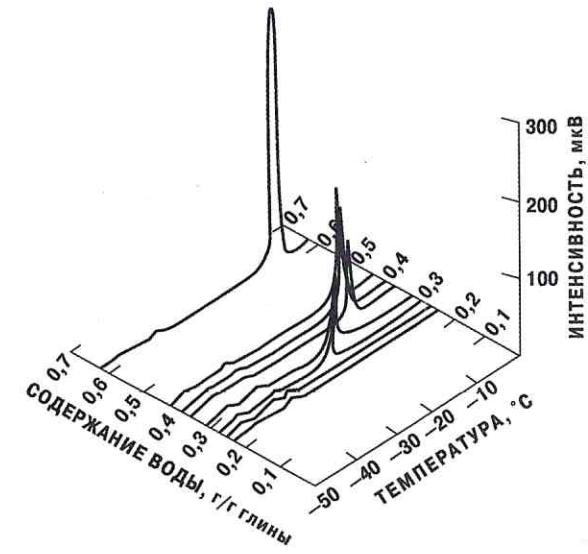


Рис. 1.6. Кривые низкотемпературного дифференциального термического анализа Na-монтмориллонита

неподвижных молекул воды, связанной с поверхностью льда одиночной связью водорода. Такие цепи затем объединяются боковыми связями водорода, вызывая изменение структуры до окончательного образования линзы льда. М. Боган и В. Дрост-Хансен [21] не согласны с таким толкованием процесса роста потенциала замерзания. Они полагают, что особенности водородных связей, отмеченные практически всеми теориями структуры воды, делают маловероятной возможность образования подобных цепей из молекул воды при замерзании. Это не представляется практически возможным при реальных скоростях промерзания грунта в полярных районах.

Рост электрического потенциала в процессе замерзания смеси грунт — электролит был подтвержден экспериментально Д. Андерсоном [10]. Хотя воспроизводимость результатов опытов не была достаточно хорошей, порядок величин измеренных потенциалов совпадал с данными Е. Мерфи. Количественные расхождения, возможно, связаны с различной скоростью замерзания, хотя сделать окончательные выводы о физической сущности процесса роста потенциала в настоящее время не представляется возможным.

Электропроводность грунтов определяется в первую очередь их влажностью и концентрацией солей в электролите. В связи с этим, говоря о влиянии промерзания на электропроводность грунта, необходимо учитывать изменение фазового состава наполняющего его электролита. Различными авторами выполнено большое число работ, посвященных исследованию фазового состава электролита грунта в районах распространения многолетнемерзлых пород. П. Вильямс [22] получил данные для глин «Леда», «Виннипег» и ила «Ниагара» в условиях снижения температуры до -5°C . Р. Купманс и Р. Миллер исследовали ил «Нью Хэмпшир» в том же диапазоне температур. Д. Андерсон и Р. Тайс [23] получили фазовые диаграммы при температуре до -7°C для большого набора грунтов: тонкоразмельченных базальта и гематита, гравия «Зап. Лебанон», лимонита, ила «Фербенкс», каолинита, суглинков «Доу Филд» и «Сафилд», глины «Гавайская», бентонитов «Вайоминг» и «Умиат». Результаты указанных исследований показаны на рис. 1.7—1.9. Проведенные экспериментальные работы показали, что содержание незамерзшей воды, определяющее действительную влажность грунта, для большинст-

ва пород может быть описано степенной функцией вида:

$$W = m\theta$$

или

$$W = m(0 - T)^n,$$

где: m и n — характеристические параметры грунта;

T — температура грунта по 100-градусной шкале.

Глинистые грунты, а также тяжелые суглинки при промерзании ведут себя более сложно. Измене-

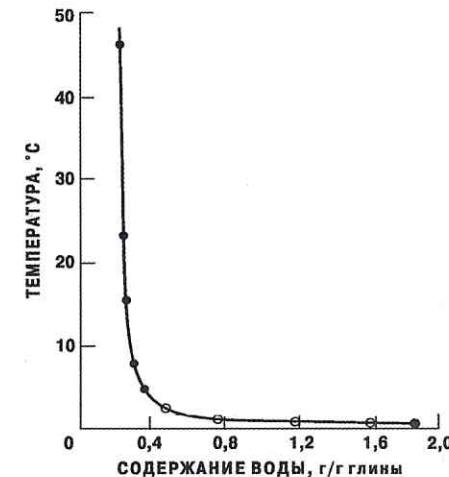


Рис. 1.7. Уменьшение температуры замерзания при изменении весовой влажности Na-монтмориллонита («Вайоминг»)

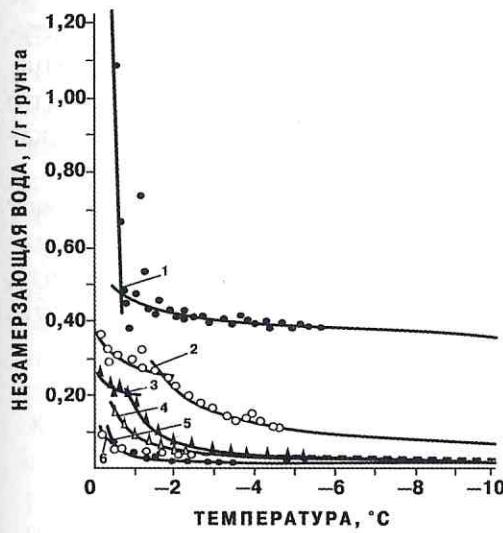


Рис. 1.8. Кривые фазового состояния различных грунтов Канады и Аляски:
1 — бентонит («Вайоминг»); 2 — каолинит;
3 — «ржавый грунт» (с Fe₂O₃); 4 — лимонит;
5 — гравий «Зап. Лебанон» (<100 мкм);
6 — ил «Фербенкс»

ние содержания в них незамерзшей влаги следует описывать в определенных граничных условиях двумя уравнениями с различными характеристическими параметрами. Д. Андерсон и Р. Тайс полагают, что такой характер изменения фактической влажности при промерзании глин свидетельствует о существовании двух граничных областей в пластах слоистых грунтов. Каждая область имеет отличные характеристики равновесия замерзание — таяние. Г. Диллон и О. Андерсленд [24] исследовали фазовый состав

замерзающих грунтов с учетом площади поверхности промерзания, пределов Аттерберга, понижения температуры замерзания воды в порах, типа глины и ряда других факторов.

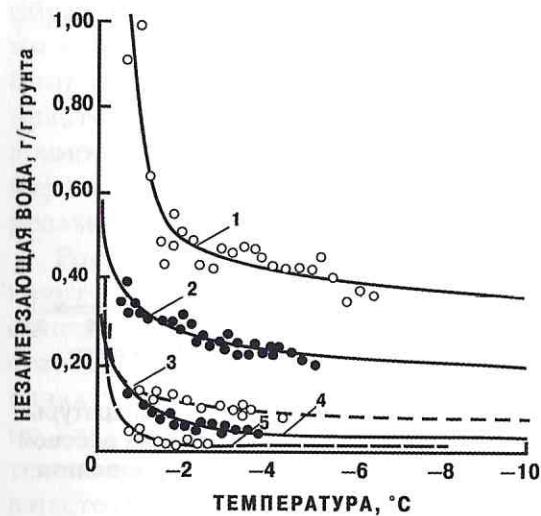


Рис. 1.9. Кривые фазового состояния различных горных пород:

- 1 — бентонит «Умиат»;
- 2 — глина «Гавайская»;
- 3 — илистая глина «Саффилд»;
- 4 — илистая глина «Доу Филд»;
- 5 — базальт

Эта зависимость может быть использована в математических моделях термического поведения замерзающего грунта, разработанных, например, Д. Хо [25], Д. Накано и Д. Брауном [26].

1.3. Коррозионные характеристики грунта в условиях его теплового взаимодействия с трубопроводом

Основными физико-химическими коррозионными характеристиками грунтов являются его электропроводность и кислотный показатель pH, которые определяют квазистационарный потенциал коррозии и коррозионные токи гальванопар. Как в талых, так и в мерзлых мелкодисперсных горных породах электропроводность

зависит, связывающая эти параметры с изменением влажности, имеет вид:

$$l_n W = a + b l_n S + c S^d \theta,$$

где: a, b, c, d — эмпирические константы для различных грунтов;

S — приведенная площадь поверхности промерзания;

θ — абсолютное значение смещения температуры грунта в отрицательную область (по 100-градусной шкале).

Эта зависимость может быть использована в математических моделях термического поведения замерзающего грунта, разработанных, например, Д. Хо [25], Д. Накано и Д. Брауном [26].

обусловлена трансляционным движением в жидкой части электролита, которая в значительной степени определяется количеством незамерзшей воды и льдистостью горных пород. Изменение электропроводности грунтов при понижении температуры соответствует изменению фазового состава воды в породе и наиболее резко проявляется в области основных фазовых переходов, достигая минимума при влагосодержании грунта вблизи нижнего предела пластичности. Кроме того, электропроводность грунтов зависит от мерзлотной структуры породы, т. е. наличия ледяных прослоек, пропластков и жил, характера их расположения, а также интенсивности развития образования новых ледяных структур. При этом в естественных условиях можно ожидать значительного увеличения кажущегося удельного сопротивления грунта по сравнению с результатами его лабораторных испытаний. Еще одним важным фактором, во многом определяющим фактические значения удельного сопротивления и pH слоев грунта, которые непосредственно контактируют со стенками труб и участвуют в течении коррозионных процессов, является тепловое поле трубопровода.

Талый грунт в районах распространения вечной мерзлоты мало чем отличается по своим характеристикам от грунтов обычных условий. Однако с наступлением периода промерзания грунта его свойства начинают резко меняться. Основной особенностью промерзания пород сезоноактивного слоя грунта в районах многолетней мерзлоты является его двусторонняя направленность: сверху, со стороны охлаждающейся дневной поверхности, и снизу, со стороны многолетнемерзлых горных пород. Промерзание в обоих направлениях начинается почти одновременно — в начале октября, но скорость его различна и зависит от географического положения района. Хотя промерзание сверху начинается чуть позднее, чем промерзание снизу, происходит оно, как правило, в 2–3 раза быстрее. Подобная разница в скорости промерзания сохраняется на протяжении всего периода промерзания, но величина ее сокращается к концу периода за счет уменьшения скорости промерзания сверху, с одной стороны, и за счет увеличения ее снизу, с другой стороны.

Изучение криогенного строения сезоноактивного слоя грунта, подстилаемого многолетнемерзлыми породами, имеет значительный практический интерес. Периодический переход пород от мерзлого

состояния к талому и обратно, сопровождающийся льдовыделением и последующим исчезновением ледяных включений, служит одной из основных причин, обуславливающих особенности физических свойств грунта в районах многолетней мерзлоты. При этом большое значение имеют мощность сезонноактивного слоя и температура грунта в каждый отдельный момент.

Физические свойства, характеризующие мерзлый грунт как систему частиц, определяются четырьмя группами характеристик, отражающих [27]:

- а) наличие в грунте воды в жидкой фазе и суммарно в жидкой и твердой фазах (весовая и общая влажность);
- б) наличие в грунте воды в твердой фазе (льдонасыщенность, относительная льдистость);
- в) вес и объем грунта (удельный и объемный вес, пористость);
- г) состав твердой фазы (гранулометрический и минералогический).

Суммарная весовая влажность мерзлого грунта представляет собой отношение веса содержащейся в нем воды (жидкой и твердой фазы) к весу сухого грунта, выраженное в процентах или долях единицы. В расчетах иногда выражают содержание влаги в мерзлом грунте в виде отношения веса воды к весу образца в его естественном влажном состоянии, называемого общей влажностью. Мерзлый грунт при отрицательной температуре и под давлением содержит определенное количество незамерзшей воды, находящейся в динамическом равновесии с указанными внешними факторами. Количество ее довольно сильно меняется в глинах в интервале температур $0 \div -10^{\circ}\text{C}$, в суглинках — $0 \div -5^{\circ}\text{C}$, в супесях — $0 \div -3^{\circ}\text{C}$, в песках — $0 \div -0,5^{\circ}\text{C}$. Подробно зависимость влажности от температуры в различных грунтах описана З. А. Нерсесовой, Р. Г. Бакулиным, И. В. Бойко и др. [28—30]. На рис. 1.10 приведены данные о количестве незамерзшей воды в мерзлых грунтах в зависимости от их температуры. Относительная льдистость различных грунтов в зависимости от температуры представлена на графиках рис. 1.11.

В коррозионном отношении и с точки зрения осуществления электрохимической защиты основным параметром, характеризующим грунт в условиях вечной мерзлоты, является его удельное сопротивление, определяющее степень омического контроля коррозион-

ных процессов. Величина удельного сопротивления грунта определяется фазовым состоянием находящегося в нем электролита и резко изменяется при переходе от талого состояния к мерзлому. Так, по данным А. О. Рауланда и А. Д. Гресси [31, 32], удельное сопротивление четвертичного песка при переходе от талого состояния к мерзлому увеличивается с 500 до 100 000 Ом·м. Наиболее резкий скачок увеличения удельного сопротивления грунта (примерно на 200 Ом·м) происходит в момент начала кристаллизации грунтовой влаги.

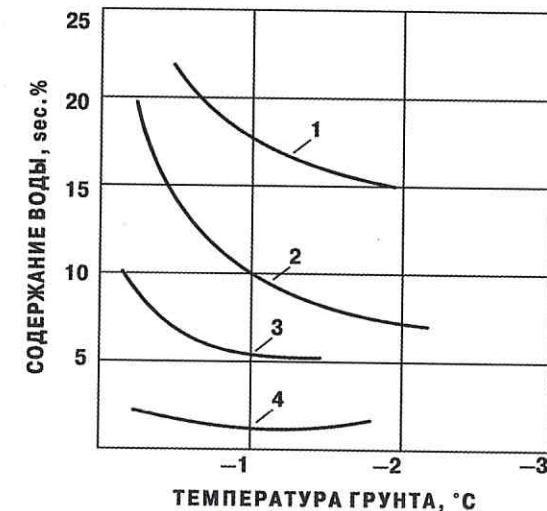


Рис. 1.10. Содержание незамерзшей воды в мерзлых грунтах при различной температуре:

1 — глина пылеватая;
2 — суглинки пылеватые;
3 — супесь тяжелая;
4 — песок мелкозернистый

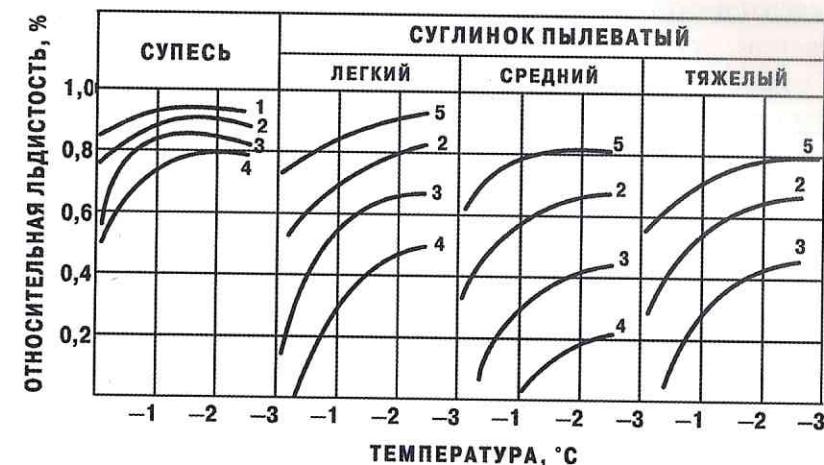


Рис. 1.11. Относительная льдистость грунтов различного состава и влажности при промерзании:

1 — $W = 30\%$; 2 — $W = 25\%$; 3 — $W = 15\%$; 4 — $W = 10\%$; 5 — $W = 50\%$

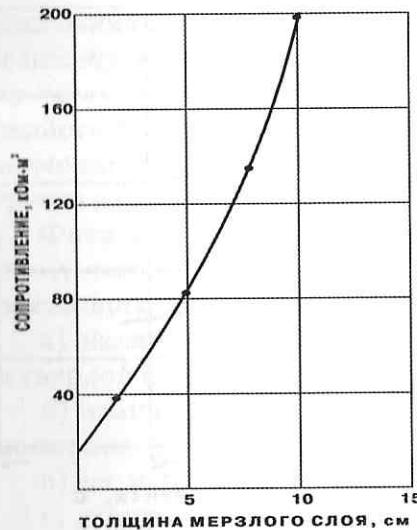


Рис. 1.12. Эквивалентное удельное сопротивление суглинка 40%-ной влажности при различной глубине промерзания

Экспериментальные работы, проведенные рядом исследователей, показали, что при промерзании даже самой незначительной части слоя грунта сопротивление всего этого слоя возрастает в несколько раз. Дальнейшее увеличение мощности промерзшей части слоя грунта влечет за собой постоянное пропорциональное увеличение удельного сопротивления. При этом между толщиной промерзающего слоя и удельным сопротивлением наблюдается зависимость, близкая к линейной (рис. 1.12). Характер изменения удельного сопротивления различных грунтов в начале их промерзания отражен в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Грунт	Удельное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{м}$	
	весь талый	после промерзания слоя в 1—2 см
Суглинок и песок при влажности менее 20%	300	1500—2000
Суглинок и мелкий песок при влажности 30—60%	200—300	3000—4000
Переувлажненный торф (влажность более 200%)	500—600	6000—8000
Речная вода	500—600	8000—10 000

Изменение удельного сопротивления мерзлого грунта при понижении его температуры непропорционально уменьшению в нем количества незамерзшей воды. Так, в песке при охлаждении от -1 до -4°C количество незамерзшей воды уменьшается на 0,8% (с 3,9 до 3,1%), а сопротивление в результате такого охлаждения увеличивается в 3 раза (от 4000 до 13 000 $\text{Ом}\cdot\text{м}$). Сопротивление такого

же песка при дальнейшем охлаждении от -5 до -10°C увеличивается в 4 раза (от 80 000 до 350 000 $\text{Ом}\cdot\text{м}$), хотя количество незамерзшей воды при этом уменьшается на 0,1% (с 3,1 до 3,0%). Для сравнения можно сказать, что при промерзании чистого льда (без постоянных солевых включений) от 0°C его удельное сопротивление неизменно увеличивается, достигая при температуре -25°C величины 40 000 $\text{кОм}\cdot\text{м}$ (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Проводящая среда	Удельное сопротивление при температуре, $\text{кОм}\cdot\text{м}$						
	-5°C	$-6,5^{\circ}\text{C}$	-12°C	-14°C	-17°C	-25°C	-32°C
Лед из речной воды	—	—	1100	—	2000	5000	20 000
Лед из дистиллированной воды	—	—	2700	—	6000	40 000	—
Мелкий песок, влажный	80	80	—	150	—	—	—

Первоначальная влажность мерзлого грунта оказывает влияние на величину его удельного сопротивления лишь в определенных пределах. Наибольшее сопротивление имеет промерзшая вода, несколько меньшее — переувлажненный торф, еще меньшее — суглинок и пески с влажностью более 25—30% и наименьшее — пески и супеси с влажностью 20% и менее. В то же время суглинки и пески с первоначальной влажностью 30, 40 и 60% при одинаковой температуре промерзания имеют одинаковые удельные сопротивления.

Включение льда в слое грунта также оказывает большое влияние на увеличение удельного сопротивления этого слоя, особенно в том случае, когда поверхность электродов, через которые протекает ток, находится в непосредственном контакте с этими включениями. Наличие в грунте пластов льда большой протяженности (в районах болот и озер) также оказывает существенное влияние на величину его удельного сопротивления. Более подробная характеристика этой зависимости для суглинка при температуре $0 \div -0,5^{\circ}\text{C}$ приведена в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Характер включений льда	Характер контакта электродов с включением льда	Удельное сопротивление, Ом·м
Суглинок не содержит включений льда	Не имеют	1500
Слой суглинка с включением прослойки льда мощностью 9 см и протяжением несколько метров	Оба электрода в суглинке, лед между ними	4500
	Один электрод в суглинке, другой — во включении льда	600 000

В том случае, если токовые электроды не имеют непосредственного контакта с включениями льда, то сопротивление току, по сравнению с тем же грунтом, но без включений льда, возрастает всего в 2–3 раза. В этом случае ток обходит прослойку льда по грунту и общее сопротивление возрастает лишь за счет увеличения пути тока. Если же хоть один электрод имеет непосредственный контакт с включением льда, то общее сопротивление возрастает в сотни раз вследствие того, что ток должен протекать через лед.

Все рассмотренные характеристики мерзлого грунта и закономерности их изменения необходимо, в первую очередь, учитывать при оценке коррозионной опасности и проектировании электрохимической защиты трубопроводов от подземной коррозии в районах многолетней мерзлоты.

В районах Крайнего Севера возникают специфические проблемы опасности коррозионного разрушения и осуществления электрохимической защиты трубопроводов, связанные с влиянием теплового режима перекачки продукта на состояние многолетнемерзлых пород. Для успешного решения этих проблем необходимо располагать соответствующими данными о распределении тепловых полей вокруг трубопровода.

До настоящего времени не имеется достаточно разработанных методов достоверной оценки диаметра прорастания грунта вокруг трубопроводов большого диаметра при малых глубинах заложений с учетом динамики естественных процессов в атмосфере и на поверхности грунта, а также с учетом теплоизолирующего действия

снежного покрова и фазовых переходов на границе мерзлого и талого грунтов.

Кроме расчета теплового воздействия трубопровода с движущимися по нему нагретыми продуктами на грунт, практический интерес представляет рассмотрение варианта теплового режима трубопровода, когда температура продукта изменяется синхронно с температурой наружного воздуха (подземные участки наземного трубопровода). В этом случае происходит усиленное промерзание грунта вокруг трубопровода зимой и оттаивание летом.

Экспериментальные и теоретические исследования, проведенные в ООО «Газпром ВНИИГАЗ», позволили получить критериальные уравнения, связывающие теплофизические характеристики грунтов, климатологические факторы, геометрические и технологические параметры трубопроводов и размеры зоны прорастания. Используя эти уравнения, удалось провести необходимые расчеты с применением гидроинтегратора. Расчеты проводили для трубопроводов диаметром 1,0, 1,5, 2,0 и 2,5 м с глубиной заложения (расстояние от верхней образующей трубы до поверхности грунта) равной 0,8 м. Были приняты следующие теплофизические характеристики грунта:

- коэффициент теплопроводности в мерзлом и талом состоянии, соответственно, 1,9 и 1,5 ккал/м·ч·град;
- теплоемкость в мерзлом и талом состоянии, соответственно, 0,22 и 0,3 ккал/кг·град;
- содержание активной воды — 190 кг/м³;
- удельный вес — 2000 кг/м³.

Среднемесячные температуры наружного воздуха, а также продолжительность существования и средняя толщина суглеватого покрова были взяты из практических условий в районах севера Западной Сибири и Якутии. Расчеты были выполнены при двух температурах многолетней мерзлоты (на глубине 20 м) $-4,5^{\circ}\text{C}$ и $-9,5^{\circ}\text{C}$, в амплитуде колебаний температуры продукта в трубе от 30 до 100°C , а также для случая, когда температура продукта равна температуре наружного воздуха. При работе на гидроинтеграторе решали двухмерную задачу (для плоскости сечения, перпендикулярной оси трубопровода) без учета термического сопротивления теплопередачи от продукта к стенке трубы и сопротивления теплопроводности металла стенки.

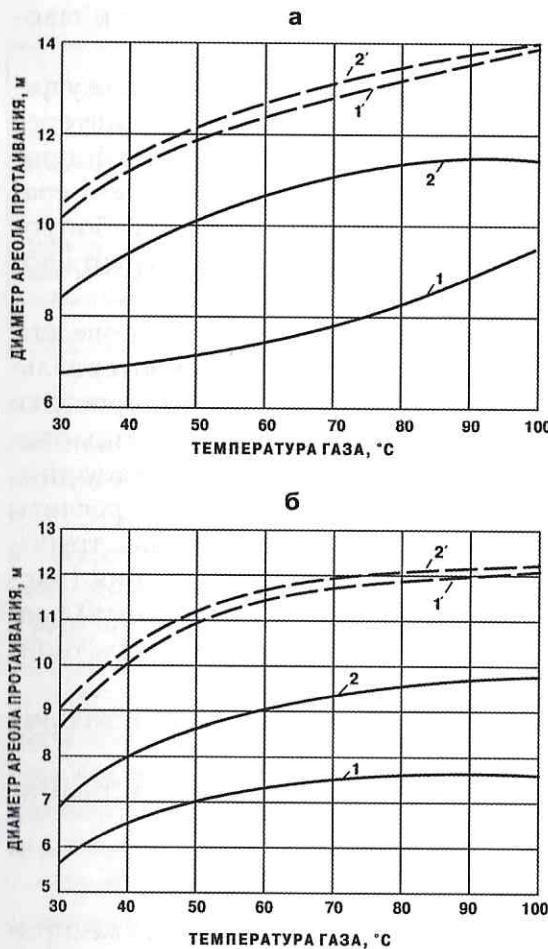


Рис. 1.13. Диаметр ареола талого грунта вокруг трубопровода при различной температуре транспортируемого газа
 (диаметр трубопровода 2040 мм, температура многолетней мерзлоты -4°C):
 а — мерзлый грунт; б — сезонно-талый грунт;
 1 — состояние на апрель через 1 год после укладки; 1' — то же через 3 года после укладки;
 2 — состояние на октябрь через 1 год после укладки; 2' — то же через 3 года после укладки
 (данные ВНИИГАЗ)

Результаты проведенных исследований приведены на графиках рис. 1.13—1.16.

Как видно из графиков, тепловые потери, а следовательно, и характер теплового поля трубопровода заметно зависят от температуры грунта на глубине нейтрального слоя (20 м для расчетных условий). Снежный покров толщиной в пределах до 0,3 м сравнительно мало влияет на величину диаметра протаивания. Сезонные колебания теплопотерь трубопровода могут достигать 300%. В период наиболее низких температур они возрастают и достигают максимума к середине февраля, а затем убывают до минимума в середине августа, т. е. в период максимальных температур грунта. Далее тепловые потери вновь начинают возрастать.

Диаметр протаивания грунта вокруг трубопровода возрастает при увеличении диаметра последнего. Одновременно происходит увеличение термического сопротивления талика.

Анализ полученных расчетных данных показывает,

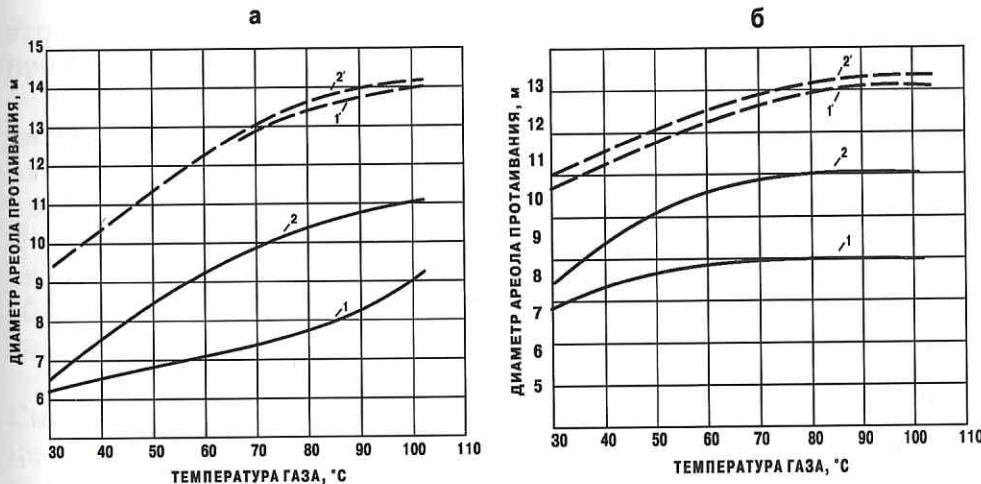


Рис. 1.14. Диаметр ареола талого грунта вокруг трубопровода диаметром 1525 мм при различной температуре транспортируемого газа
 (условия и обозначения, как на рис. 1.13) (данные ВНИИГАЗ)

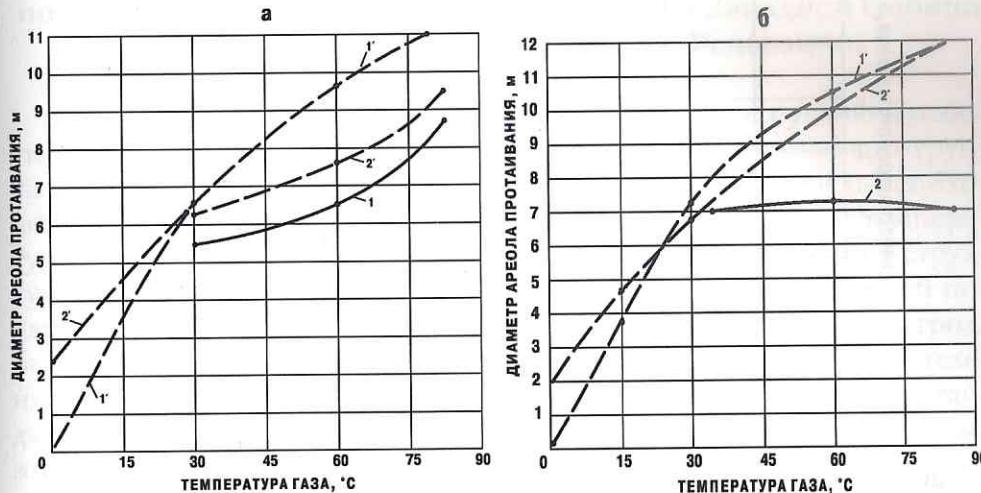


Рис. 1.15. Диаметр ареола талого грунта вокруг трубопровода диаметром 1020 мм при различной температуре транспортируемого газа
 (условия и обозначения, как на рис. 1.13) (данные ВНИИГАЗ)

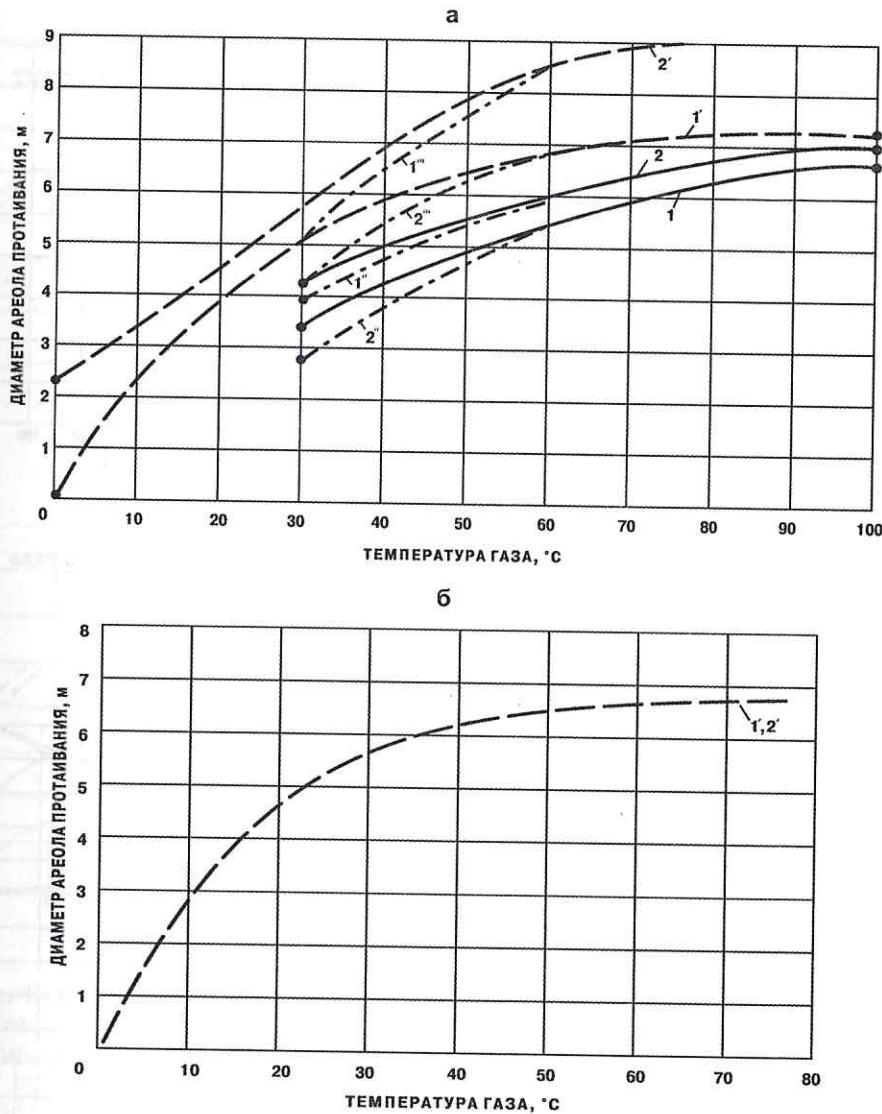


Рис. 1.16. Диаметр ареала талого грунта вокруг трубопровода диаметром 1020 мм при различной температуре транспортируемого газа (температура многолетней мерзлоты $-9,5^{\circ}\text{C}$):
 $1'', 2'', 1'', 2''$ — состояние при отсутствии снежного покрова, отвечающее, соответственно, условиям кривых 1, 2 и $1', 2'$
 (остальные условия и обозначения, как на рис. 1.13) (данные ВНИИГАЗ)

что сезонные отклонения этих величин от средних значений лежат в пределах 20–30%.

В дальнейшем при расчетах в первом приближении можно принять, что диаметр протаивания находится в линейной зависимости от диаметра трубопровода. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости растет при увеличении диаметра трубы.

Расчеты для условий многолетней эксплуатации показали, что наибольший диаметр протаивания грунта под трубой достигает 10–12 метров на участках наиболее высокой температуры продукта (на выходе из компрессорной станции).

Таким образом, можно констатировать, что в условиях Западной Сибири и Крайнего Севера кинетику и динамику коррозионных процессов на подземных сооружениях определяет соотношение тепловых потоков в грунте, вызываемых сезонно-циклическим изменением температуры воздуха и аperiодическим изменением температуры транспортируемого продукта.

1.4. Классификация опасности коррозионного разрушения подземных магистральных трубопроводов в Западной Сибири и на Крайнем Севере Российской Федерации

Для осуществления классификации коррозионных условий работы подземных магистральных трубопроводов в промерзающих грунтах Западной Сибири и северных районов в первую очередь необходимо оценить зависимость их удельного сопротивления от температуры при различной влажности, концентрации электролита и структуры, а также установить характер температурных зависимостей поляризационных характеристик стали и изменения pH приэлектродного слоя электролита. Характер изменения удельного сопротивления грунта при понижении температуры можно исследовать стандартной двухэлектродной тарированной установкой в элементарных электролитических ячейках. Практическую реализацию этой методики осуществляли на песчаных и глинистых грунтах, увлажненных раствором хлористого натрия различной концентрации. Оценку истинной температуры грунта в экспериментальных ячейках производили по ртутным термометрам и термисторам, определяя средне-

арифметическую величину всех показаний на каждом единичном образце. Были исследованы грунты влажностью от 1 до 30% при концентрации электролита от 0,5 до 5,0%. При каждом исследованном соотношении влажности и концентрации испытывали не менее трех элементарных ячеек в полном цикле промерзания и оттаивания 2–3 раза.

Исследование поляризационных характеристик и значений рН проводили на аналогичных ячейках с использованием термоизолированного электролитического мостика и капиллярных электродов сравнения одновременно на парных образцах и повторяли не менее трех раз с целью оценки воспроизводимости результатов. Все экспериментальные работы проводили в течение полного цикла промерзания и оттаивания в диапазоне температур грунта $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Экспериментально полученная зависимость изменения удельного сопротивления грунта при понижении температуры (рис. 1.17, 1.18) хорошо совпала с данными других исследователей и литературным материалом [33–36]. Характер полученной зависимости в интервале температур от +1 до -8°C различный для песка и глины. У глины эта

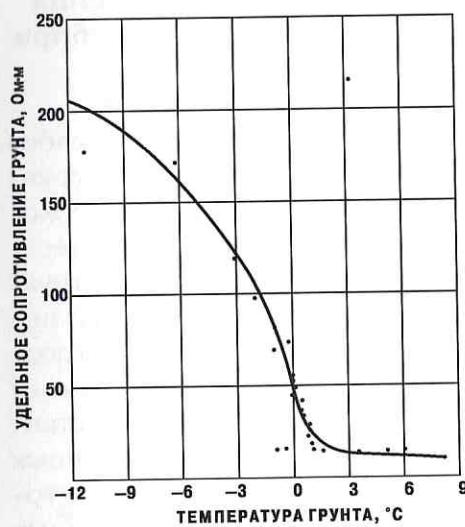


Рис. 1.17. Удельное сопротивление глины 30%-ной влажности при различной температуре

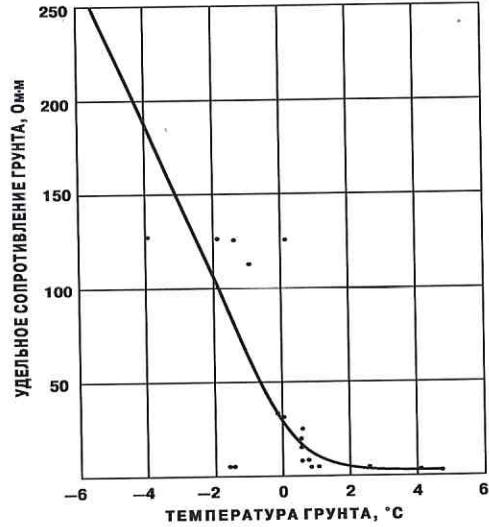


Рис. 1.18. Удельное сопротивление песка 30%-ной влажности при различной температуре

зависимость имеет четко выраженную параболическую форму. Для песка характерно резкое линейное возрастание сопротивления, которое продолжается и за пределом исследованного диапазона отрицательных температур. При высокой влажности грунта (в эксперименте – 30%) градиент сопротивления грунта в интервале положительных температур до $+1^{\circ}\text{C}$ мало зависит от температуры и практически не зависит от характера цикла изменения температуры (промерзание, таяние) при любых ее значениях. При влажности 15% также практически не наблюдается разницы в характере изменения сопротивления грунта при промерзании и оттаивании.

Подробно характер динамики изменения сопротивления грунта в диапазоне влажностей 1–15% представлен на графиках рис. 1.19. Концентрация электролита в глине также оказывает существенное влияние на характер температурной зависимости удельного сопротивления грунта. В интервале температур $\pm 20^{\circ}\text{C}$ отмечена сложная термическая зависимость r , характер которой качественно меняется в зависимости от концентрации электролита (рис. 1.20).

В случае низкой концентрации солей (0,5%) сопротивление грунта влажностью 5% при отрицательной температуре выше в процессе таяния, а при положительной температуре – в процессе промерзания (для соответственных величин температуры). Повышение солесодержания до 5% приводит к обратной зависимости, когда глина в процессе оттаивания при положительной температуре сохраняет более высокое удельное сопротивление, чем в процессе

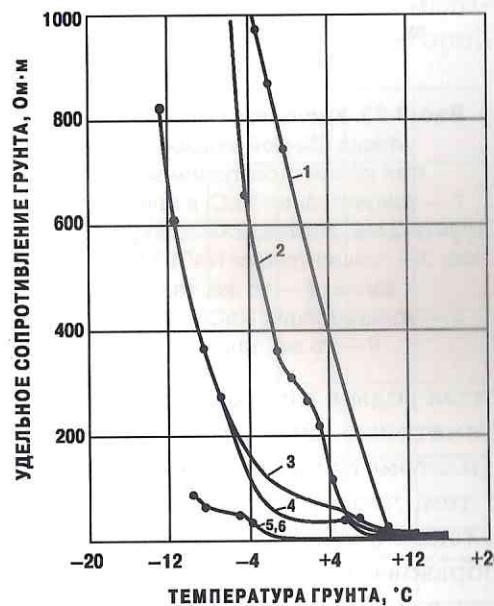


Рис. 1.19. Удельное сопротивление глины, увлажненной 5%-ным раствором NaCl , при различной температуре:
1 — влажность 1%, замерзание; 2 — то же, таяние; 3 — влажность 5%, замерзание;
4 — то же, таяние; 5 — влажность 15%, замерзание; 6 — то же, таяние

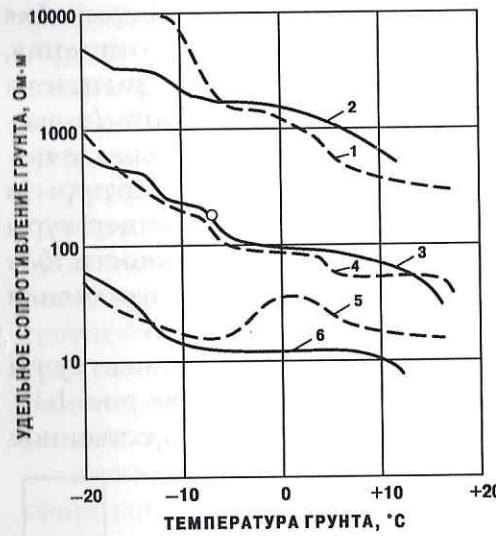


Рис. 1.20. Удельное сопротивление песка 5%-ной влажности, при различной температуре:
 1 — концентрация NaCl в электролите грунта 0,5%, таяние; 2 — то же, замерзание; 3 — концентрация NaCl 1,0%, замерзание; 4 — то же, таяние; 5 — концентрация NaCl 5,0%, таяние; 6 — то же, замерзание

става воды в мерзлом грунте проводили дилатометрическим и калориметрическим методами, а также методом спинового эха ЯМР. Дилатометрический метод не получил большого применения в связи с тем, что стеклянные дилатометры часто трескались при работе, а также в связи с невозможностью достаточно точно учесть порообразования при промерзании. Использование водяного калориметра, в котором оттаивал промерзший грунт, позволило повысить точность полученных результатов вычисления количества растаявшего льда по скрытой теплоте его плавления. Наиболее эффективные результаты дал перспективный метод спинового эха ЯМР, в котором использовали последовательность мощных радиочастотных импульсов на резонансной частоте, которые выводили систему ядерных магнитных моментов в образце из состояния теплового равновесия.

промерзания. В этих условиях довольно четко проявляется двойной характер зависимости изменения удельного сопротивления грунта как от влажности, так и от концентрации электролита — наличие точки экстремума на «горб» кривой в интервале температур $\pm 6^{\circ}\text{C}$ при оттаивании образцов.

Сложный характер изменения удельного сопротивления грунтов в процессе циклического промерзания-оттаивания обусловлен, в первую очередь, содержанием незамерзшей влаги в грунте и ее дислокацией в мелкодисперсной структуре горных пород. Исследование этого фактора представляет значительный интерес и для оценки собственно коррозионных характеристик мерзлых грунтов.

Определение базового со-

Установка ЯМР-спин-эха была рассчитана на измерения времен релаксации в интервале: $100 \text{ мс} \geq T_2 \geq 0,1 \text{ мс}$. Сигнал спинового эха от малоподвижных молекул льда обычно спадает за время $T_2 \leq 0,01 \text{ мс}$ и поэтому такой установкой регистрироваться не мог. Следовательно, единственным источником сигнала спинового эха в мерзлых минеральных породах могла быть только незамерзшая вода. Исследования на ЯМР-установке были выполнены по методикам кафедры мерзлотоведения МГУ им. М. В. Ломоносова, для чего была осуществлена модернизация отечественного прибора, значительно повысившая его разрешающую способность. Была также создана цифровая температурная приставка с накопителем для работы в диапазоне температур $+30 \div -60^{\circ}\text{C}$. Использование такой приставки существенно увеличило чувствительность всей установки.

Исследование фазового состава воды в каолиновых глинах методом спин-эха позволило подтвердить наличие в них двух категорий воды: прочносвязанной (с меньшим временем релаксации) и рыхлосвязанной (с большим временем релаксации) [37]. Результаты определения фазового состава воды в промерзающем каолине с различными исходными влажностями показаны на рис. 1.21. Соответствующие данные об изменении удельного сопротивления этой породы приведены на рис. 1.22. Как видно из первого рисунка, содержание менее подвижной прочносвязанной воды в начале цикла промерзания меняется незначительно (кривые 2, 4). Изменение удельного сопротивления каолина связано с кристаллизацией рыхлосвязанной воды (кривые 1, 3), которая резко активизируется при темпера-

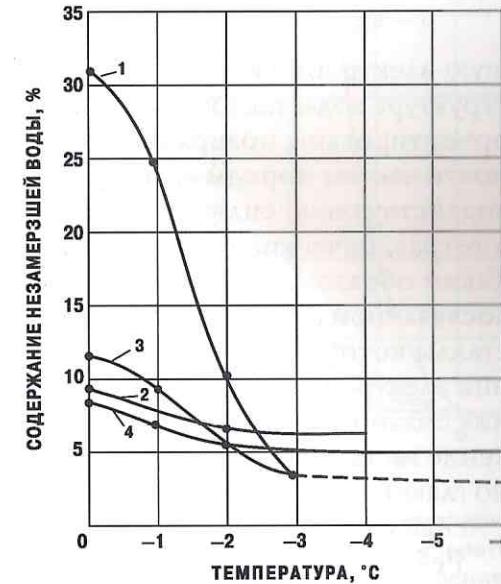


Рис. 1.21. Содержание незамерзшей воды в каолине при различной температуре (по данным ЯМР-метода):

- 1 — влажность 31%; 2 — влажность 18%;
- 3 — влажность 11%; 4 — влажность 7%

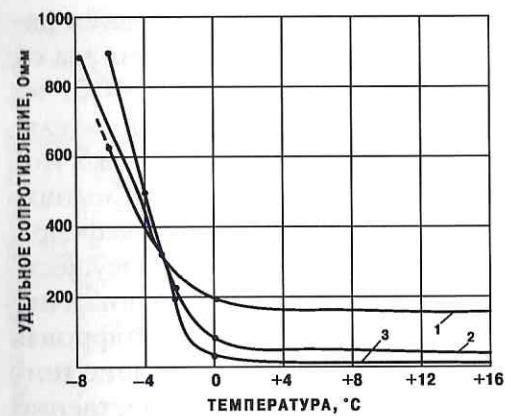


Рис. 1.22. Удельное сопротивление каолина при различной температуре:

- 1 — весовая влажность 7,2%;
- 2 — весовая влажность 18,4%;
- 3 — весовая влажность 31,4%

шую электропроводность. Очевидно, при таких условиях влажности структура воды так сильно искажена, а ее молекулы до такой степени ориентированы поверхностными силами активных центров поверхности частиц породы грунта, что с понижением температуры короткодействующие силы не способны группировать эти молекулы воды в тетраэдрические построения, восстанавливающие структуру воды. Таким образом, чем выше начальная влажность каолина за счет рыхлосвязанной воды, тем больше выделяется при замерзании льда, кристаллы которого удлиняют, а местами и прерывают пути прохождения электрического тока, что и вызывает быстрый рост сопротивления сильновлажного каолина при промерзании. Удельное сопротивление мерзлых пород, составленных из каолиновых длин, обусловлено главным образом категорией незамерзшей прочносвязанной воды с меньшим временем релаксации.

Результаты исследования физических характеристик бентонитовых глин с начальной влажностью 25,6, 55,7, 86,6 и 134,4% показаны на рис. 1.23. В мерзлом состоянии образцы с влажностью 25–55% обладали практически одинаковым сопротивлением, величина которого не зависела от режима замораживания: медленного (до -20°C) или ударного (при -70°C). Однако при влажностях 86,6 и 134,4%

проводимость образцов, замороженных ударно, оказалась значительно выше, чем при медленном промерзании. Расхождение между параллельными образцами в каждой исследованной партии не превышало 20%, что значительно меньше, чем расхождения между отдельными партиями [38].

Текстурные особенности исследованных образцов при влажности 25–55% заключались в массивности текстуры независимо от режима замораживания. Более влажные образцы при медленном промерзании в продольном разрезе обнаруживали хаотически расположенные прослойки сегрегационного льда, толщина которых увеличивалась с ростом влажности, достигая 1 мм при влажности 134,4%. В то же время при ударном замораживании прослойки сегрегационного льда визуально можно было заметить только при двукратном увеличении. Сегрегационное льдовыделение обычно происходит области температур основных фазовых переходов воды в лед, которые, как показано в работе [9], практически заканчиваются при температуре $-4\div-6^{\circ}\text{C}$. Поэтому при промерзании, чем выше температурный режим замораживания и начальная влажность бентонитовых грунтов, тем длительнее сохраняются условия протекания основных фазовых переходов вода — лед и толще сегрегационные прослойки льда, что вызывает при прочих равных условиях повышение сопротивления породы в мерзлом состоянии.

Исследование электрофизических свойств суглинков также подтверждает справедливость установленных для каолина и бентонита функциональных зависимостей сопротивления от температуры. При понижении

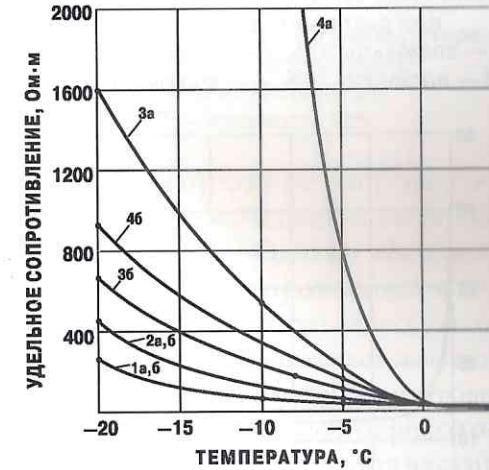


Рис. 1.23. Удельное сопротивление бентонита при различной температуре для разных режимов охлаждения:

- 1 — влажность 25,6%; 2 — влажность 55,7%; 3 — влажность 86,6%; 4 — влажность 134,4%; а — медленное охлаждение при температуре -20°C ; б — быстрое охлаждение при температуре -70°C

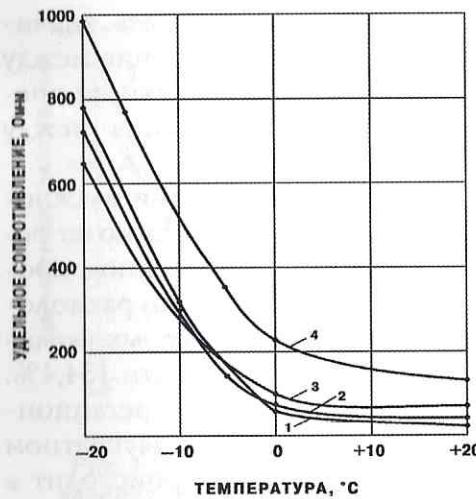


Рис. 1.24. Удельное сопротивление типичного суглинка Западной Сибири при различной температуре:
1 — влажность 30%; 2 — влажность 26,6%;
3 — влажность 16%; 4 — влажность 9,6%

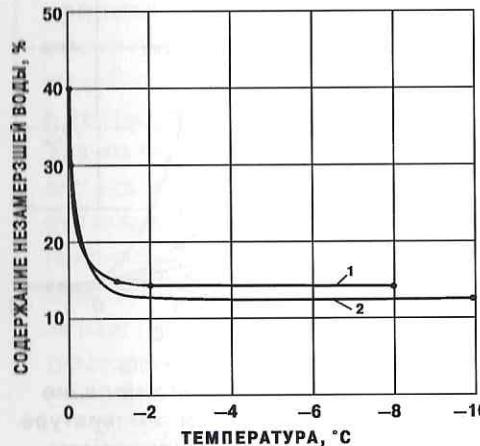


Рис. 1.25. Содержание незамерзшей воды в суглинках Коми АССР при различной температуре (по данным ЯМР-метода):
1 — тяжелый; 2 — легкий

температуры вязкость воды в пленках вокруг частиц породы возрастает за счет соответствующего уменьшения трансляционного движения молекул. Наименьшую электропроводность во всех состояниях имеют образцы с влажностью не более 9% (рис. 1.24), что соответствует примерно 2–3 условным молекулярным слоям воды. В области отрицательных температур порода с такой влажностью практически не содержит кристаллов льда, поэтому все изменения сопротивления обусловлены только изменением вязкости незамерзшей воды, пленку которой в предельном состоянии могут составлять около 6 условных молекулярных слоев. Характерный перегиб кривых удельного сопротивления при температурах несколько ниже 0°C вызван, очевидно, началом кристаллизации наименее ориентированных молекул воды. Перегиб проявляется тем резче, чем больше начальная влажность грунта превышает предельное содержание незамерзшей воды в суглинке, которое составляет 15–20% (рис. 1.25–1.27).

Промерзание и оттаивание грунта оказывают существенное влияние и на поляризационное сопротивление катодов и анодов коррозионных гальваниопар, что характерно сказывается на изме-

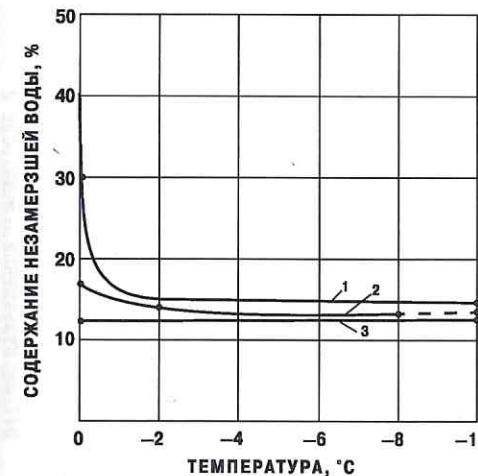


Рис. 1.26. Содержание незамерзшей воды в суглинках при различной температуре (по данным ЯМР-метода):
1 — влажность 42%; 2 — влажность 16,6%;
3 — влажность 11,8%

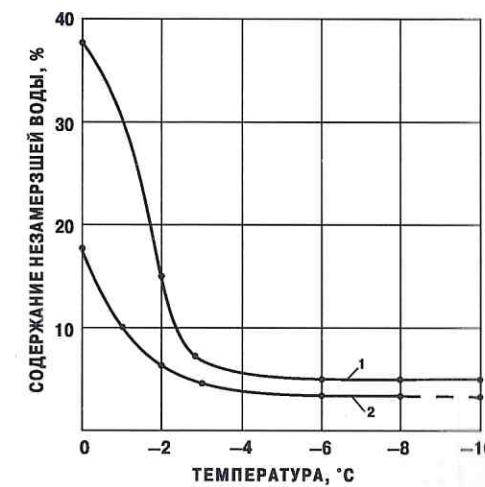


Рис. 1.27. Содержание незамерзшей воды в легких глинах Западной Сибири при различной температуре (по данным ЯМР-метода):
1 — влажность 38,6%;
2 — влажность 18%

нении величины их тока (рис. 1.28). Поляризационное сопротивление анода в области отрицательных температур изменяется по более сложной зависимости при температурах 0–4°C. Однако абсолютный рост поляризационного сопротивления катода происходит в несколько раз быстрее (рис. 1.29, 1.30). При этом в относительно узком диапазоне температур ±0,5°C стабильно замечено существенное повышение коррозионного тока гальваниопары. Объяснением этому может служить тот факт, что в области начала фазовых переходов вода — лед происходит резкая дифференциация потенциалов частиц породы в центрах кристаллизации [40], которая вызывает скачкообразное изменение квазистационарных потенциалов корродирующих электродов и потенциала коррозии. При этом рост действующей ЭДС коррозионного гальванического элемента очевидно значительно превышает температурный рост удельного сопротивления грунта, что и приводит к общему увеличению коррозионного тока. Однако это квазиравновесное состояние коррозионного элемента неустойчиво, так как коррозионный ток гальваниопары в процессе

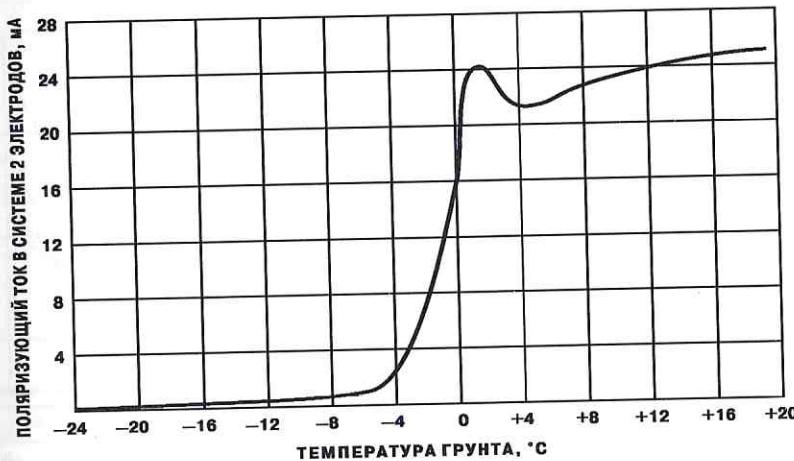


Рис. 1.28. Поляризующий ток в системе двух электродов при охлаждении и промерзании грунта

промерзания при температуре около 0°C заметно колеблется (рис. 1.31). Тем не менее общее количество электричества, протекающее через анод в указанном диапазоне температур, эквивалентно количеству электричества, соответствующему области температур $+8 \div +12^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о повышении опасности коррозионного влияния грунтов на подземные стальные трубопроводы в области температур $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Температурное изменение величины pH грунтов и грунтовых электролитов при понижении температуры в область отрицательных значений благоприятствует торможению коррозионных процессов. Повышенные значения pH исследованных грунтов, характерных для условий Западной Сибири и северных районов, а также водных вытяжек из них, соответствуют температурному диапазону $0 \div -4^{\circ}\text{C}$ (рис. 1.32). Изменение pH грунтов при понижении их температуры от $+18$ до -2°C происходит в той области диаграммы Пурбе, где потенциал термодинамической устойчивости железа, соответствующий принятому минимальному защитному потенциалу при катодной защите, остается постоянным. В то же время квазистационарный потенциал стальных электродов в этих условиях смещается в положительную сторону. Отсюда можно констатировать, что температурное изменение pH грунтов при их охлаждении до начала фазовых пере-

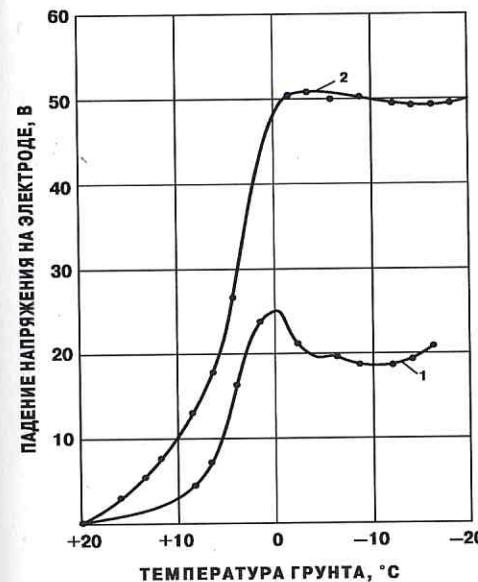


Рис. 1.29. Падение напряжения на аноде и катоде в песке 15%-ной влажности при различной температуре:
1 — анод; 2 — катод

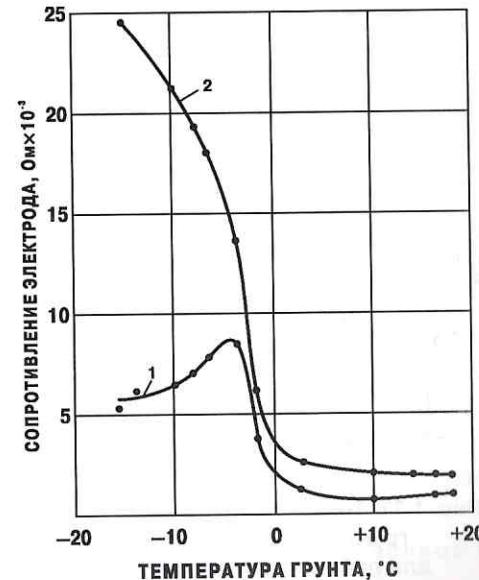


Рис. 1.30. Сопротивление анода и катода гальванопары в песке 15%-ной влажности при различной температуре:
1 — анод; 2 — катод

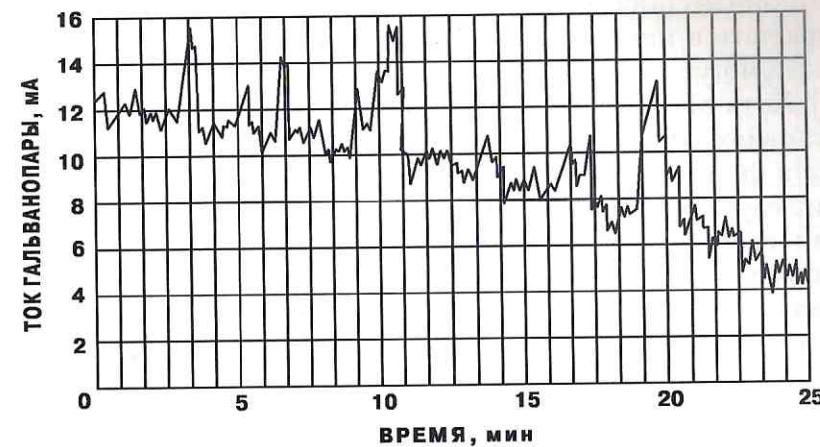


Рис. 1.31. Изменение тока гальванопары в процессе промерзания при температуре $0 \div -0,5^{\circ}\text{C}$

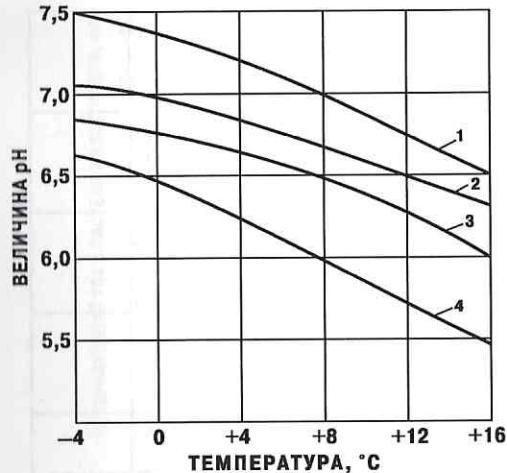
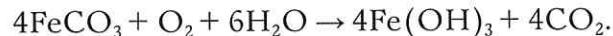


Рис. 1.32. Температурное изменение pH грунтов и водных вытяжек для районов Западной Сибири и Коми АССР:

1 — суглинок Коми АССР; 2 — торфяник Западной Сибири; 3 — электролит (водная вытяжка из грунта) Западной Сибири; 4 — электролит Коми АССР

Миграционная способность двухвалентных ионов железа может резко возрастать в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий, которыми могут быть заражены в первую очередь анаэробные грунты [41]. Хотя pH начала осаждения Fe(OH)_2 около 5,5, в ландшафтных условиях отмечена миграция ионов Fe^{2+} и в слабощелочных грунтах в форме $\text{Fe(HCO}_3\text{)}_2$ или железоорганических соединений, в редких случаях — в форме FeSO_4 , в которые легко переходят при наличии свободного кислорода неустойчивые ионы Fe^{2+} , имеют очень низкую миграционную способность, так как pH начала выпадения их гидроокиси 2,5—4,5. Ионам Fe^{3+} присуща практически лишь коллоидная миграция с органическими соединениями. Кроме того, как полагают некоторые исследователи, в процессе жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, накапливающих лимонит, может происходить фиксация Fe^{3+} -ионов по реакции:



ходов вода — лед благоприятно для перехода железа к пассивному состоянию, что снижает общую коррозионную активность грунтов Западной Сибири и северных районов, среднегодовая температура которых почти вдвое ниже, чем в средней полосе нашей страны. С учетом времени, когда грунты в этом регионе находятся в мерзлом состоянии, можно считать, что температурное влияние на pH грунтов снижает их коррозионное влияние на подземные трубопроводы в среднем не менее чем в три раза.

Тундровые и таежные болотистые грунты, относящиеся к кислому гелиевому классу водной миграции, характеризуются энергичной миграцией железа.

В подчиненных таенных ландшафтах содержание железа в болотных водах может достигать единиц миллиграмм на литр. С наличием железа связана также красно-бурая окраска покровных и валунных суглинков на севере Европейской части территории бывшего СССР. В то же время верхние горизонты почв в этих районах, имеющие светло-серую тональность окраски, в значительной степени лишены железа. Таким образом, значительная неоднородность грунтов Западной Сибири и северных районов по содержанию свободных ионов железа приводит к неоднозначному влиянию этого фактора на их коррозионную агрессивность по отношению к трубной стали.

В целом, для классификации коррозионных условий можно в качестве исходной информации использовать данные, характеризующие основные почвенно-климатические и физико-электрические свойства грунтов в районах многолетней мерзлоты (табл. 1.4), распространенной на территории Российской Федерации.

Таблица 1.4

Характеристики грунтов в районах многолетней мерзлоты

Грунты	Район	Мощность покрывающего слоя, м	Влажность грунта, %	Мощность сезонно-талого слоя, м	Удельное сопротивление грунта, Ом·м	Мощность вечномерзлой толщи, м
Суглинки, глинистые грунты	Большеземельская тундра	1,5—3,0	25—40	До 1,5	Более 200	130—200
	Западная Сибирь	До 3,0	25—30	—	20—230	20—280
	Забайкалье	До 5,0	15—30	—	—	15—100
	Якутско-Алданский	2,0—5,0	10—25	До 1,0	10—2000	50—400
Песчаники, супесчаные грунты	Большеземельская тундра	До 6,0	До 20	До 2,3	До 100	130—210
	Западная Сибирь	3,0—4,0	—	До 3,0	—	20—280
	Средняя Сибирь	—	До 30	До 2,0	—	10—100
	Центральное Забайкалье	До 10—15	—	—	—	70—100
	Восточная Сибирь	До 1,0	—	До 1,0	—	До 200
Торфяники, оторфованые грунты	Якутско-Алданский	1,5—2,0	До 15	1,5—2,0	95—430	50—400
	Большеземельская тундра	До 0,5	—	До 1,0	—	130—210
	Западная Сибирь	1,0—1,2	До 45	0,5—1,0	—	20—280
	Средняя Сибирь	—	40—80	0,5—1,0	—	10—100
Восточная Сибирь	До 0,5	50—90	До 1,0	—	До 200	—

1.5. Коррозионная ситуация на трубопроводах Канады и Аляски

Канада и Аляска (США) занимают площадь более 11 000 км² на севере Американского континента между 40° и 80° северной широты. Административно Канада разделена на десять провинций: о. Принца Эдуарда, Новая Шотландия, Нью-Брансуик, Квебек, Онтарио, Манитоба, Саскачеван, Альберта, Британская Колумбия, Ньюфаундленд и две территории: Юкон и Северо-Западная территория. Географическое положение Канады и Аляски обуславливает сходство их природно-климатических и почвенных условий с условиями Западной Сибири и северных районов на территории бывшего Советского Союза. Большая часть Канады лежит в пределах тундровой зоны, переходящей на юге страны в зону подзолистых почв. В тундровой зоне преобладают торфяно-глеевые, местами слабоподзолистые почвы со значительными местными включениями тяжелых суглинков. Большую часть площади занимают болота. Такой характер грунтов является особенно характерным для восточных областей Канады. На западе страны и на Аляске преобладает гористый рельеф со всеми связанными с ним природно-климатическими и почвенными особенностями.

Климатические условия на большей части территории Канады и на Аляске суровые. Зимой на всей площади выпадает много снега. Реки, озера и другие водоемы в течение 6–8 месяцев в году покрыты льдом. Среднеянварская температура колеблется от -4°C на юго-западе до -40°C в северных районах, а среднеиюльская — от +12°C на севере до +20°C на юго-востоке.

Природный газ впервые был обнаружен на территории Канады в Нью-Брансуике. В 1880 г. газ был разведен в провинции Альберта, а затем в Онтарио. Первый магистральный газопровод протяженностью 305 км и диаметром 404,5 мм был построен в Канаде в 1912 г. Он был предназначен для подачи газа из Боу Айленда в Калгари (провинция Альберта). Для соединения труб на этом газопроводе применяли муфты «Дрессер». Первый сварной трубопровод протяженностью 50 км и диаметром 101 мм был построен в 1925 г. в районе Калгари. В связи с несовершенством трубопроводного транспорта до Второй мировой войны добыча нефти и газа ограничивалась западными районами Канады. Поэтому трубопроводы, построенные

в довоенный период, имели местное значение и ограниченную протяженность.

В послевоенный период общий рост мирового уровня техники способствовал разработке проектов сооружения нескольких трансконтинентальных магистральных трубопроводов. Их реализация началась в 1949–1950 гг. Первым был построен нефтепровод фирмы «Interprovincial Pipe Line». Позднее, к 1958 г., был сооружен газопровод фирмы «Trans-Canada Pipeline» средневзвешенным диаметром 762 мм и общей протяженностью 3670 км. По этому трубопроводу газ транспортировали с промыслов провинции Альберта в промышленные районы Онтарио и Квебека. В 1963 г. был построен продуктопровод Эмпресс (Альберта) — Виннипег (Манитоба) диаметром 152 мм и протяженностью 923 км, предназначенный для транспорта сжиженного нефтяного газа. В 1967 г. было начато строительство газопровода Эмерсон (Манитоба) — Су-Сент-Мари (Онтарио) — Детройт (США) диаметром 914 мм и протяженностью 1610 км. Кроме трансконтинентальных трубопроводов, в последнее



Рис. 1.33. Карта крупнейших магистральных трубопроводов Канады:

- 1 — Трансканадский газопровод Альберта — Монреаль;
- 2 — вспомогательные трубопроводы Трансканадского газопровода;
- 3 — газопровод Форт-Сент-Джон — Сиэтл;
- 4 — газопровод Альберта — Калифорния;
- 5 — Саскачеванское газопроводное кольцо;
- 6 — нефтепровод Редуотер — Порт-Кредит;
- 7 — нефтепровод Эдмонтон — Ванкувер;
- 8 — продуктопровод Сарни — Торонто;
- 9 — продуктопровод Монреаль — Гамильтон

время получило развитие строительство нефтяных и газовых магистралей, соединяющих промысла Альберты и Британской Колумбии с промышленными районами Тихоокеанского побережья США. Из них в первую очередь надо отметить нефтепровод фирмы «Transmountain Pipe Line», газопровод фирмы «Westcoast Transmission» и газопровод из провинции Альберта в Сан-Франциско. Хотя строительство трубопроводов в северных и центральных районах Канады и на Аляске значительно затруднено наличием вечномерзлых грунтов, развитие трубопроводной системы на Аляске и в провинциях Британская Колумбия и Альберта продолжается достаточно интенсивно. На рис. 1.33 представлены трубопроводы Канады по состоянию на 1 января 1970 г. В мае 1970 г. началось строительство Трансаляскинского нефтепровода диаметром 1203 мм и протяженностью 1290 км из Прадхо-Бей до порта Вальдес. В 1972 г. была закончена прокладка 22 лупингов диаметром 1219 мм к действующему магистральному нефтепроводу Эдмонтон — Гретна — Сьюпериор. Общая протяженность трубопроводов в Канаде и на Аляске к концу 1970 г. превысила 50 000 км. Некоторые характеристики трубопроводов, которые необходимо учитывать при осуществлении их защиты от подземной коррозии, указаны в таблице 1.5.

Основной отличительной особенностью условий от подземной коррозии трубопроводов в районах Крайнего Севера является наличие высокой льдистости грунта, которая существенно влияет на его физические свойства. В первую очередь это влияние сказывается на удельном сопротивлении грунта, в значительной степени определяющим расчетные параметры установок электрозащиты. Заболоченная большая часть территории Канады сложена в основном мягкими неустойчивыми грунтами, состоящими из некомпактных органических материалов, насыщенных водой. В период промерзания проводимость этих грунтов значительно снижается. При этом возникают резко дифференцированные по проводимости участки, которые могут чередоваться с небольшим шагом. В случае наличия торфяных включений, обеспечивающих хорошую естественную теплоизоляцию, даже в самый холодный период времени грунт остается мягким и достаточно электропроводным под относительно тонким замерзшим поверхностным слоем. В этих условиях большую роль в организации защиты от коррозии играет глубина укладки трубопроводов

Таблица 1.5

Некоторые характеристики трубопроводов Канады

Трасса трубопровода	Протяженность, км	Диаметр, мм	Условия защиты от подземной коррозии	
			Газопроводы	
Трансканадский, Альберта — Торонто — Оттава — Монреаль с отводами Оттава — Моррисберг, Виннипег — Эмерсон	58 618 53 2075 936 Всего	305 510 610 762 864 3740	Альберта — Виннипег — слабоподзолистые почвы с включением тяжелых суглинков; Виннипег — Порт-Артур — заболоченные, торфянистые почвы (225 км); территория Онтарيو — до 20% трассы в скальных породах (570 км); 184 перехода через водяные преграды, протяженностью до 1 км каждый. Трубы из стали марки APJ5Lx56	
Вспомогательный Альберта — Барстон	970	406—864	Слабоподзолистые почвы с включением тяжелых суглинков	
Отводы «Консьюмерз газ компани» от Трансканадского газопровода в Онтарио	300		Заболоченные, торфянистые почвы, скальные породы	
Отводы «Интерсити газ» от Трансканадского газопровода в Манитобе	150		Слабоподзолистые почвы с включением тяжелых суглинков	
Отводы «Лейкленднейтуэрл газ» от Трансканадского газопровода в Онтарио	200		Заболоченные, торфянистые почвы, скальные породы	
Отводы от Трансканадского газопровода в Садбери и Тимминс	270		Заболоченные, торфянистые почвы, скальные породы	
Отводы «Виннипег энд сентрал газ» от Трансканадского газопровода в Манитобе	180		Слабоподзолистые почвы с включением тяжелых суглинков	
Форт Сент Джон — Сиэтл	1085	762	Слабоподзолистые почвы с включением тяжелых суглинков, скальных пород (112 км) и заболоченных торфяников (56 км); 48 переходов через водяные преграды, протяженностью до 600 м каждый; трубы из стали APJ5Lx52 с толщиной стенки 7,1 мм, на речных переходах толщина стенки труб 12,7 мм	

Продолжение табл. 1.5

Трасса трубопровода	Протяженность, км	Диаметр, мм	Условия защиты от подземной коррозии
Уинчфолл — Сан-Франциско (Альберта — Калифорния) с отводами на Монтану			Уинчфолл — Калгари — заболоченные, торфяно-глеевые почвы; Калгари — перевал Кроунест — слаболодзолистные почвы с включением тяжелых суглинков (200 км); перевал Кроунест — Калифорния — скальные породы (180 км); трубы из стали марки APJ5Lx52 с толщиной стенки 11,2 мм на линейной части, 13,4 мм — на переходах через реки, 16,8 мм — на линиях наполнения компрессорных станций
Саскачеванское газопроводное кольцо			
Всего	930		
	1080	152	
	345	208	
	630	254	Слаболодзолистные почвы с включением тяжелых суглинков
	312	305	
	325	356	
	8	406	
Всего	2700		
			Нефтепроводы
Редутер — Сьюпирор — Сарния — Порт-Кредит — первая нитка			
	525	406	
	580	457	Слаболодзолистные почвы с включением тяжелых суглинков; 89 переходов через водные преграды промежуточностью до 7,25 км каждый
	950	508	
	1030	762	
Всего	3085		
Эдмонтон — Сьюпирор — вторая нитка			
	1285	610	Трубы из стали марки APJ5Lx42 и 46 с переменной толщиной стенки 7,1 и 7,9 мм
	520	660	
Всего	1755		
	Итого	4840	
Всего	2700		

Воломогательный нефтепровод фирмы «Бритиш Америкэн Альберта Пайп Лайн»	35	90—178	
Хьюссар — Эдмонтон	275	168—324	
Кампос — Эрма — Эдмонтон	64	152	
Атабаска — Эдмонтон	340	273—406	
Хадисти, Эксепкор, Эдмонтон	140	101—152	
Трехниточный нефтепровод фирмы «Империал Пайп Лайн»	100	202	
Саскачеван — Керроберт	100	305	
Пембина — Эдмонтон	130	406	
Нефтепровод в Эдмонтон	91	305	
Южный Саскачеван — Риджуэй	253	409	
Нефтепровод фирмы «Техас Эксплорейшн Лайн»	216	203—406	
	190	101—152	
Нефтепроводы в Кромер	147	101—154	
	176	305	
Всего	633	406	

Трасса трубопровода	Протяженность, км	Диаметр, мм	Условия защиты от подземной коррозии
Стюни Бич — Мус-Джоу	40	152—203	
Милден — Саскатун	91	152	
Гретна — Сент-Бонифейс — Ист Сент-Пол	117	203—254	
Эдмонтон — Ванкувер			Слабоподзолистые почвы с включением тяжелых суглинков (200 км), скальные породы, торфяники (200 км); 72 перехода через водные преграды протяженностью до 1,7 км каждый; трубы из стали марки АРJ51Lx52 с толщиной стенки 8,7 мм на линейной части и 12,7 мм — на переходах
	35	406	
	70	508	
	165	762	
	1160	610	
	Всего	1430	
Продуктопроводы			
Сарния — Торонто			Заболоченные, торфянистые почвы, скальные породы (до 20% трассы)
	320	203	
	52	152	
	50	254	
	210	305	
	Всего	632	
Монреаль — Торонто — Оттава — Гамильтон	640	254	Заболоченные, торфянистые почвы, скальные породы (до 20% трассы)

и способы подготовки и засыпки траншей. Учет последнего фактора важен в первую очередь с точки зрения предохранения изоляционного покрытия от разрушения при укладке трубопровода в грунт.

Трансканадский газопровод Альберта — Саскачеван, построенный полностью в летний период, на участке трассы до Виннипега проходит через канадские прерии, сложенные главным образом тяжелыми глинами. Местами на трассе встречались заболоченные участки с неустойчивыми грунтами. На этом участке нижняя образующая трубопровода находилась на глубине 1,8 м. В связи с этим в зимний период трубопровод частично попадал в зону промерзания грунта с резкими сезонными перепадами удельного электросопротивления. Восточнее Виннипега трасса проходит по болотистой местности, чередующейся с участками скальных пород. В болотах нижняя отметка трубопровода находилась в непромерзающей зоне на глубине до 2,5 м. В этих районах удельное сопротивление непосредственно окружающей трубопровод среды имело незначительные сезонные колебания.

При укладке трубопровода в зимние месяцы строительные работы были организованы таким образом, чтобы открытый грунт, вынутый из траншеи, не промерзал и как можно скорее был закрыт слоем снега. На участках заболоченных озер при равномерном промерзании грунта на глубину до 0,5—1,0 м под верхним слоем замерзшего грунта на отметке -6,0 м оказалась жидкая талая болотная масса. Такой высокий уровень незамерзающих грунтовых вод позволяет использовать для сооружения анодных заземлений установок катодной защиты среду с достаточно низким удельным сопротивлением.

При строительстве магистрального трубопровода от месторождения Эдсон, с целью облегчения земляных работ и обеспечения сохранности изоляционного покрытия, полосу траншеи предохраняли от промерзания подсыпкой слоя снега толщиной 1,5—1,8 м и шириной 4,2—4,8 м. При этом грунт промерзал не более чем на 0,3—0,5 м. Укладочные работы в этих условиях были приостановлены в середине декабря почти на месяц в связи с тем, что температура воздуха понизилась до -40°C.

На участке трассы Чатван — Форт-Нельсон трубопровод укладывали в траншее, открытую в слое тяжелой глины, составляющей дно болота. В некоторых местах, где глубина болота доходила до 12,0 м,

трубопровод находился в воде. Удельное сопротивление непосредственно окружающей трубопровод среды практически мало изменялось в течение года.

В иных условиях находятся магистральный газопровод в западной части провинции Альберта и нефтепровод Морейн — Боунесс. Их трассы почти полностью проложены в сезоннопромерзающих грунтах при верхней отметке трубопровода 0,9—1,0 м.

Сложные проблемы возникают при сооружении подводных морских трубопроводов в районах Канадской Арктики и между местными островами. Необходимо знать природу, глубину, протяженность и профиль мерзлого грунта на дне. В настоящее время нет точных сведений о возможности наличия на дне моря под слоем морской воды вечномерзлых грунтов. Мерзлый грунт и линзы льда были неожиданно обнаружены при пробном бурении в море Бофорта в 1970 г. Канадские геологи обнаружили линзы льда и в 25 км севернее мыса Далхузи. Теоретическая возможность наличия мерзлоты на морском дне, по крайней мере в море Бофорта, была показана в работах Ширера [89]. На симпозиуме в Калгари 14 мая 1971 г. в докладе Б. Пеллетье была отмечена возможность наличия мерзлого грунта и линз льда также и в районах внутренних островов. Северные реки не доставляют каких-либо затруднений при строительстве и эксплуатации трубопроводов, за исключением уклона берегов с вечномерзлым грунтом.

Исследования сезонных изменений температуры грунта на различных глубинах были начаты более 50 лет тому назад. Анализ данных за весь последующий период позволяет установить с достаточной степенью точности математическое ожидание амплитуды изменения температуры грунта и степени его сезонного промерзания. Характерным примером в этом отношении могут служить грунты в провинции Саскачеван. При промерзании грунта в период с 20 ноября по 28 февраля амплитуда колебания температуры воздуха составляет $+4 \div -40^{\circ}\text{C}$. В грунте на глубине 0,3—0,4 м величина амплитуды температур значительно меньше: $-5,0 \div -18^{\circ}\text{C}$. На глубине укладки верхней образующей трубопровода (0,7—0,8 м) происходит дальнейшее уменьшение амплитуды до величины $+0,5 \div -6,0^{\circ}\text{C}$. На глубине 2,0 м грунт практически постоянно находится в талом состоянии. Его температура в этот период понижается лишь на 2 градуса —

с $+4,0$ до $+2,0^{\circ}\text{C}$. Период таяния грунта с 1 марта по 30 июня характеризуется возрастанием температуры воздуха с -15 до $+25^{\circ}\text{C}$. При этом на глубине 0,3—0,4 м температура грунта изменяется от -8 до $+18^{\circ}\text{C}$. На уровне верхней образующей трубопровода грунт прогревается от -4 до $+12^{\circ}\text{C}$. В то же время на нижней отметке траншеи (2,0 м) температура монотонно возрастает от $+2$ до $+6^{\circ}\text{C}$.

Период с 1 июля по 30 октября включает стабилизацию температуры грунта (июль — август) и постепенное ее понижение, не сопровождающееся, однако, промерзанием. Температура воздуха в этот период изменяется в пределах $+20$ до -4°C . Температура грунта на отметках 0,3—0,4, 0,7—0,8 и 2,0 м колеблется, соответственно, от $+15$ до $+3^{\circ}\text{C}$, от $+12$ до $+6^{\circ}\text{C}$ и от $+6$ до $+8^{\circ}\text{C}$.

Анализируя приведенные данные, можно отметить, что без учета собственного теплового поля канадские трубопроводы во многих случаях находятся в сложных температурных условиях. Градиент температуры имеет место не только во времени, но и по диаметру трубы. Собственное тепловое поле еще более усложняет эти условия, увеличивая опасность коррозионного разрушения стенок труб в местах повреждения изоляции. В связи с этим значительный интерес представляет изучение физико-химических свойств промерзающего грунта, которые могут оказывать влияние на динамику коррозионных процессов. Одним из основных определяющих факторов в этом отношении является содержание в грунте незамерзшей воды. Ее количество зависит от различных факторов, в том числе в значительной степени от растворенных в воде веществ. Влияние растворенных в грунтовых водах химических соединений на фазовый состав среды сдвигает кривую раздела фаз в координатах «незамерзшая вода — температура» в направлении более низких температур. Хотя данных, необходимых для установления общей зависимости, нет, принято полагать, что этот сдвиг сопоставим с понижением температуры замерзания почвенного электролита.

Такая точка зрения была высказана в работах П. Вильямса [22, 90], посвященных корректировке данных о фазовом составе грунтовых вод с растворением химических веществ, снижающих температуру замерзания на $0,1 \div 0,3^{\circ}\text{C}$. В настоящее время в этой области начаты систематические исследования.

Степень промерзания и характер изменения удельного сопротивления грунта при понижении его температуры зависят от подвижности электролита в порах между частицами грунта. Движение воды в замерзающем грунте аналогично этому процессу в талом грунте. Однако водный поток ограничен на границах фронта промерзания. Кроме того, в замерзшем грунте практически исключена миграция паровой фазы. Почвенная влага легко перемещается под влиянием градиента потенциала «грунт — вода». Перемещение происходит как в жидкой, так и в парообразной фазе в виде потока или диффузии. Так как на потенциал «грунт — вода» влияют различные факторы, в том числе давление, гравитация и температура, градиент в любом из них вызывает перемещение воды в грунте. В ненасыщенных влагой замерзающих грунтах перемещение потока воды в грунте может быть с достаточной степенью точности описано уравнением Дарси.

При высоком льдосодержании в грунте перемещение воды происходит в талом пограничном слое у поверхности частиц. В настоящее время предполагают, что этот процесс также может быть описан уравнением Дарси, однако данных, подтверждающих это предположение, нет.

С. Дирксен и Р. Миллер [91] подтверждают, что промерзающий грунт активно экстрагирует влагу из ненасыщенного талого объема, так как в разбавленном пограничном слое воды устанавливается заметный градиент потенциала «грунт — вода». Перемещение паровой фазы в этом случае происходит в незначительной степени. Как полагает Г. Фергюсон [92], причиной сдвига потенциалов, вызывающего перемещение влаги из теплой области в холодную, является температурный градиент у фронта промерзания. Подробно количественные соотношения перемещения влаги в грунте в поле постоянного тока были рассмотрены в работах П. Хекстра и Е. Чемберлайна [93]. Ими экспериментально было показано, что незамерзающая пленка влаги, отделяющая лед от частиц влаги, сохраняется бесконечно долго при достаточно низких реально возможных температурах грунта.

При экспериментах были измерены скорости микроскопического перемещения частиц грунта через лед, в котором они были заключены. Это перемещение вызвано наибольшим температурным гра-

диентом. Миграция частиц грунта происходит по направлению к более теплым областям со скоростью до 7 мкм/ч . При этом происходит непрерывное микроподтаивание льда вокруг частицы грунта и течение влаги от теплой стороны частицы к холодной, где она снова замерзает, что и вызывает перемещение частиц грунта. Слой незамерзшей влаги, окружающей частицу грунта, асимметричен в соответствии с локальной температурой: утолщенный на теплой и более тонкий на холодной сторонах. Эта асимметрия вызывает разбаланс осмотического давления, который может быть ликвидирован при равномерном распределении диссоциированных ионов во всем объеме влаги вокруг частицы и у ее поверхности. Стремление ионов к установлению такого равновесия и способствует перемещению частиц грунта. В других работах по исследованию миграции влаги в замерзающем грунте под влиянием термального градиента была установлена скорость миграции, равная $0,63 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$.

В работах С. Крауса и Д. Майера [54] даны эмпирические уравнения, описывающие движение влаги и ионов в ненасыщенном замерзающем грунте. Данные для составления этих уравнений были получены при проведении экспериментов в диапазоне температур $-0,5 \div -5,0^\circ\text{C}$. Перемещение влаги и солей в пылеватой глине наблюдали в течение 6 недель. Скорость перемещения составляла 10^{-5} см/сут . Полученные эмпирические уравнения справедливы лишь для случая, когда не наблюдается образования линз льда, которые могут резко замедлить скорость перемещения влаги в грунте.

Полагаю, что скорость перемещения влаги в грунте возрастает при увеличении концентрации растворенных в ней солей, в связи с тем, что при этом пленка незамерзшей влаги вокруг частиц грунта становится больше. Мерзлые тонкогранулированные грунты, имеющие большую удельную площадь поверхности, должны обладать сравнительно большей склонностью к перемещению влаги и солей, по сравнению с грунтами более грубой структуры.

Следует указать, что уравнения Д. Кери и Г. Мейланда не рассматривают перемещение влаги при образовании игольчатого льда. Кроме того, они не учитывают влияния возмущающих тепловых потоков, которые могут изменять начальные условия перемещения грунтовой влаги.

Диссоциированные ионы растворенных в грунтовой влаге солей концентрируются главным образом в незамерзающей пленке вокруг частиц грунта. Подвижность ионов в этой области лишь немногим меньше, чем в обычных водных растворах. Их склонность к самопераспределению в замерзающей структуре грунта (бентонитовая глина) можно характеризовать коэффициентом самодиффузии. Для иона натрия, например, при температуре -15°C он составляет около $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ что лишь на порядок меньше, чем при температуре $+25^{\circ}\text{C}$ [48]. В смеси бентонит с илом коэффициент самодиффузии иона натрия при температуре -3°C составляет $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для композиции «ил — вода» и $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для композиции «бентонит — вода».

Коэффициент самодиффузии при понижении температуры до 0°C быстро убывает, но при достижении -15°C становится почти постоянным, в значительной степени следуя характеру кривой фазового состояния «вода — лед».

Аналогичным образом выглядит и характер изменения проводимости грунтов, в частности бентонита, в процессе их промерзания. В период начального переохлаждения системы некоторое уменьшение проводимости вызывается уменьшением термической энергии носителей зарядов (ионов) и увеличением вязкости воды. Резкое падение проводимости происходит при образовании центров кристаллизации, когда подвижность носителей зарядов в значительной степени ограничивается пределами пограничного слоя незамерзшей воды.

В работах Р. Мурманна, Д. Андерсона и Д. Пика [96] были установлены коэффициенты диффузии на границе лед — алюминий, которые при температурах -5 и -10°C составляют, соответственно, $9,4 \cdot 10^{-8}$ и $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. При этих температурах незамерзшая пленка влаги у поверхности частиц имеет толщину $5\text{--}10 \text{ \AA}$. Хотя полученные коэффициенты диффузии на $2\text{--}3$ порядка меньше, чем в обычных условиях, они все же на $2\text{--}3$ порядка превышают коэффициенты диффузии во льду при тех же температурах.

Молекулы воды в незамерзшем пограничном слое с большей легкостью, чем в обычных условиях, диссоциируют на ионы водорода и гидроксила. В связи с этим, с одной стороны, облегчаются условия

протекания коррозионных реакций, с другой стороны, повышается проводимость электролита грунта. Соответственно, проводимость электролита возрастает при увеличении толщины незамерзшего пограничного слоя влаги, чему может способствовать повышение концентрации растворенных в ней солей. Представляет интерес изучение проводимости промерзшего грунта при высоких частотах подачи электрического тока. Однако в настоящее время этот вопрос изучен недостаточно подробно.

1.6. Выводы

1. Коррозионное разрушение стальных подземных трубопроводов может протекать как в мерзлом грунте, так и во льду. При этом скорость коррозии существенно зависит от температуры охлаждения, а также от температуры транспортируемого продукта.
2. Основной отличительной особенностью коррозионных условий Западной Сибири и северных районов страны является наличие подстилающих слоев многолетнемерзлых горных пород и сезонно-циклическое промерзание грунтов до глубины заложения трубопроводов.
3. Процессы коррозионного окисления трубной стали в грунтах Западной Сибири и Крайнего Севера протекают за счет окисления диссоциированными протонами рыхлосвязанной воды, которая в каолиново-бентонитовых суглинках содержится в количестве 7—20% при температурах ниже -20°C .
4. Влияние коррозионных гальванопар повышается в области температур $\pm 0,5 \div +1,0^{\circ}\text{C}$ за счет значительной дифференциации квазистационарных потенциалов трубной стали, возникающей в процессе начала фазовых переходов грунтовой воды.
5. Общая тенденция к повышению pH грунтового электролита при его охлаждении, а также ограничении доступа кислорода к подземным трубопроводам в период сезонно-циклического промерзания активного слоя грунта способствует увеличению поляризуемости трубной стали, что благоприятствует применению катодной защиты.

ГЛАВА ВТОРАЯ

КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ В ГРУНТЕ И УСЛОВИЯ НАДЕЖНОСТИ НА КАТОДНО ЗАЩИЩЕННЫХ ТРУБОПРОВОДАХ ПРИ НИЗКИХ И ЦИКЛИЧЕСКИ ЗНАКОПЕРЕМЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

2.1. Стационарный потенциал коррозии и динамика коррозионных процессов на трубопроводах, проложенных в промерзающих обводненных грунтах

Аддитивно рассматривая коррозионное разрушение стальных подземных трубопроводов как результат одновременного протекания электрохимических процессов, вызванных как реакциями перехода, так и действием многоэлектродной системы гальванопар, можно констатировать, что в основе этих процессов лежат общие основные действующие факторы: потенциалы электродов, поляризационные сопротивления в двойном электрическом слое на границе раздела металл — электролитическая среда и проводимость электролитической среды. В некоторых случаях может оказывать заметное влияние на скорость коррозии трубопроводов и ряд случайных, с точки зрения электрохимической кинетики, факторов, присущих каждому из рассматриваемых процессов.

Анализируя характер действия как основных, так и случайных факторов при их влиянии на динамику процесса подземной коррозии трубопроводов, следует отметить, что все они в значительной степени зависят от одной характеристики окружающих условий — температуры, как электролитической среды, так и электродов. В связи с тем, что в умеренном климате средних широт

температура грунта на глубине укладки трубопроводов сама по себе достаточно стабильна в положительном диапазоне, а температура транспортируемых продуктов и, следовательно, стенок трубопроводов также имеет положительную амплитуду колебаний в течение года, причем ее дивергент обычно обратный по знаку относительно годового дивергента температуры верхних слоев грунта. До последних лет основной интерес представляло изучение зависимости кинетики и динамики коррозионных процессов на трубной стали в грунте при интервале температур от +15 до +30°C.

Освоение нефтяных и газовых месторождений в северных районах страны (Тюменская область, Тимано-Печёрский регион), в условиях многолетнемерзлых грунтов (Якутская АССР), а также перспектива транспорта охлажденного и сжиженного газа поставили новую проблему изучения подземной коррозии и защиты от нее стальных трубопроводов при низких положительных (от +15 до 0°C) и циклически знакопеременных (в диапазоне ±15°C) температурах окружающей электролитической среды.

Основными определяющими особенностями северных районов являются: значительная обводненность и льдистость верхних слоев земли, наличие подстилающего слоя многолетнемерзлых горных пород низкой проводимости, обилие супесчаных и торфянистых грунтов с частыми локальными включениями суглинков и глин, сохранение слоя талого грунта вокруг трубопровода при полном промерзании всего объема верхних слоев грунта в зимний период и ряд других.

Знание общего характера кинетики почвенной коррозии стали в этих условиях, в сочетании с количественной ее оценкой, с учетом особенностей эксплуатации подземных трубопроводов, позволит в каждом конкретном случае с требуемой вероятностью прогнозировать величину коррозионного тока, определяющую степень коррозионной опасности и диктующую выбор критерии, методов и средств комплексной защиты от коррозии.

В общем виде, с учетом всех превращений, происходящих при протекании электрохимических реакций на электродах, значение действующей разности потенциалов можно представить в виде алге-

браической суммы потенциалов всех протекающих химических реакций с учетом удельной доли каждой реакции [40]:

$$\varphi_0 = \frac{1}{nF} \sum_{i=1}^K \varphi_{pi} v_i, \quad (2.1)$$

где: φ_{pi} — потенциал химической i -реакции;
 v_i — удельная доля химической реакции в общем превращении;
 K — количество реакций общего превращения.

Для общей качественной оценки влияния температуры на величину потенциала каждого электрода φ_0 и разности потенциалов в системе из двух электродов φ_0 справедливо выражение:

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (2.2)$$

где: ∂G — приращение изобарной разности потенциалов в условиях квазистационарного значения φ_0 .

Принимая во внимание термодинамическое соотношение, согласно которому градиент изобарного потенциала реакции при изменении температуры представляет собой ее энтропию с обратным знаком, можно представить зависимость потенциала электрода (или разности потенциалов между двумя электродами системы) от температуры окружающей среды в дифференциальной форме:

$$(\partial \varphi_0)_p = -\frac{\Delta S}{nF} (\partial T)_p, \quad (2.3)$$

где: ΔS — энтропия электрохимической реакции.

В общем виде, с учетом всех протекающих на электродах реакций выражение (2.3) принимает вид:

$$(\partial \varphi_0)_p = -\frac{\sum_{i=1}^K \Delta S_i}{nF} (\partial T)_p, \quad (2.4)$$

где: ΔS_i — энтропия каждой из протекающих на электродах i -реакций.

В первом приближении можно полагать, что для всех реакций $T = idem$. Учитывая термодинамическое соотношение $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, окончательно получаем:

$$\pm W = T \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^K \Delta G_i}{\partial T} \right)_p = nFT \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^K \varphi_{pi} v_i}{\partial T} \right)_p. \quad (2.5)$$

Справедливость полученного соотношения подтверждает уравнение Гиббса — Гельмгольца для выражения энталпии, согласно которому

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.6)$$

Знак величины W свидетельствует о выделении или поглощении тепла в результате всех преобразований на электродах и соотношения энталпии и энергии, освобождающейся при этих преобразованиях. В случае преобладания энталпии над энергией для поддержания квазистационарной скорости преобразований необходим подвод тепла извне. В обратном случае тепло следует отводить с электродов. Эти условия позволяют оценить характер изменения коррозионных процессов в функции от температурного градиента потенциалов отдельных электродов или двухэлектродной системы в целом. При этом следует рассматривать два случая.

В первом случае при условии сохранения постоянства соотношения удельных долей i -реакций, протекающих на электродах, независимо от изменения температуры окружающей среды определяющим фактором будет только температурный градиент электродных потенциалов

$$\frac{v_i \partial \sum_{i=1}^K \varphi_{pi}}{\partial T} = \Delta \varphi_t.$$

Применительно к двухэлектродной системе условие $\Delta \varphi_t < 0$ требует дополнительного анализа. В случае равенства токов на электродах ($i_a = i_k$) суммарный эффект отрицательного температурного градиента потенциалов на каждом из них не обязательно должен приводить к торможению реакций превращения при понижении температуры.

Определяющим фактором для такой системы является соотношение отрицательных температурных градиентов потенциалов каждого из электродов. При условии $\Delta\phi_{at} = \Delta\phi_{kt}$, т. е. когда эти градиенты на аноде и катоде равны, действующее значение разности потенциалов φ_0 остается const независимо от температуры. Отрицательное значение W , соответствующее торможению электродных превращений, в двухэлектродной системе реализуется при $\Delta\phi_i < 0$ или $\sum_{i=1}^K \Delta S_i > 0$.

Такое соотношение энтропии электродных реакций может иметь место при условии $|\Delta\phi_{at}| > |\Delta\phi_{kt}|$, т. е. когда отрицательный температурный градиент потенциала анода по абсолютной величине превосходит соответствующий градиент потенциала катода.

Во втором случае, когда снижение температуры окружающих условий вызывает изменение не только потенциалов — электродных реакций, но и соотношения их удельных долей в общем комплексе превращений, знак величины определяет значение суммы частных производных

$$v_i \frac{\partial \sum_{i=1}^K \varphi_{pi}}{\partial T} + \varphi_{pi} \frac{\partial \sum_{i=1}^K v_i}{\partial T} = \sum \varphi v. \quad (2.7)$$

Условие поглощения тепла протекающими электродными реакциями может быть выполнено при двух соотношениях слагаемых этой суммы, каждое из которых позволяет получить в общем виде отрицательное значение частной производной

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^K \varphi_{pi} v_i}{\partial T}.$$

$$\sum_{i=1}^K \Delta\varphi_{it} < 0; \sum_{i=1}^K \Delta v_{it} > 0;$$

$$\sum_{i=1}^K \Delta\varphi_{it} < 0; \sum_{i=1}^K \Delta v_{it} < 0; \left| v_i \sum_{i=1}^K \Delta\varphi_{it} \right| > \left| \varphi_{pi} \sum_{i=1}^K \Delta v_{it} \right|. \quad (2.8)$$

Для условий двухэлектродной системы в этом случае сохраняются те же общие требования торможения электродных превращений, что и при условии сохранения постоянства соотношения удельных долей — реакций, протекающих на электродах, независимо от изменения температуры окружающей среды: $\Delta\varphi_0 < 0$ или $\sum_{i=1}^K \Delta S_i > 0$. Посколь-

ку эти требования при постоянстве значений v_i реализуются только при условии $|\Delta\varphi_{at}| > |\Delta\varphi_{kt}|$, во втором случае нельзя ограничиться одними этими условиями, а необходимо также рассматривать в общем виде соотношение между частными производными

$$\left(\frac{\partial \sum_{i=1}^K \varphi_{pi} v_i}{\partial T} \right)_a = \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^K \varphi_{pi} v_i}{\partial T} \right)_n.$$

При этом возможна реализация заданных требований при условии:

$$\left| v_{ia} \sum_{i=1}^K \Delta\varphi_{ita} - v_{ik} \sum_{i=1}^K \Delta\varphi_{itk} \right| > \varphi_{pia} \sum_{i=1}^K \Delta v_{ita} - \varphi_{pik} \sum_{i=1}^K \Delta v_{itk}. \quad (2.9)$$

Первое условие соответствует случаю, когда оба слагаемых частной производной потенциалов электродов по температуре имеют отрицательный знак. Второе условие реально, когда температурный градиент удельных долей электродных реакций менее нуля.

При всех рассмотренных в анализе случаях полагаем, что электродные реакции протекают при отрицательных потенциалах, что характерно, в первую очередь, для коррозионных процессов на стали в грунте.

Возможность протекания коррозионных процессов в реальных условиях на подземных стальных трубопроводах определяется соотношением энергии ионизации железа и свободной энергии, которой обладают окислители. Как отмечает Г. В. Акимов [42], диссоциация на ионы возможна только при условии:

$$E_A > E_K, \quad (2.10)$$

где: E_A — энергия гидратированного аниона, повышенная за счет удерживающего влияния молекулы воды

$$E_A = E_{JA} + W; \quad (2.11)$$

E_K — энергия гидратированного катиона, пониженная за счет ослабления связей с электроном на внешнем уровне

$$E_K = E_{JA} - W; \quad (2.12)$$

$E_{j,k,A}$ — энергия ионизации, соответственно, аниона и катиона, представляющая собой энергию отрыва электрона от атома металла в парообразном состоянии

$$E_j = E_b - E_i, \quad (2.13)$$

где: E_b — энергия свободного электрона;

E_i — энергия электрона в ионной оболочке;

W_{AK} — энергия гидратации, соответственно, аниона и катиона.

Для железа величины E_j при одновалентном и двухвалентном состоянии, соответственно, равны 7,83 и 16,5 эВ. В то же время известно, что значение рабочей функции у железа, т. е. работы вырывания электрона для наивысшего энергетического уровня, заметно меньше и составляет, соответственно изменению его валентности, 4,72, 4,72 и 4,2 эВ. Эти величины характеризуют разность энергий электрона вне металла и в кристаллической решетке, или, иными словами, скачок потенциала в двойном слое на границе металл — электролитическая среда. Для сравнения можно отметить, что рабочая функция молекулярного водорода, согласно [51], равна 4,41 эВ.

Согласно первому закону термодинамики, можно записать энергетическое соотношение коррозионного элемента в следующем виде [52]:

$$-\Delta W = -q + A_k, \quad (2.14)$$

где: ΔW — изменение внутренней энергии системы электродов коррозионного элемента;

q — тепловой аффект коррозионной реакции;

A_k — работа, проведенная коррозионным элементом.

Уравнение, характеризующее работу коррозионного элемента, имеет вид:

$$A_k = \Delta U n F = \bar{Q} + T n F \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_p, \quad (2.15)$$

где: ΔU — действующая разность потенциалов коррозионного элемента;

\bar{Q} — изобарный термохимический тепловой эффект коррозионной реакции;

n — валентность корродирующего металла.

Как показывают расчеты и экспериментальные исследования, для коррозионного элемента на трубной стали в подземных условиях температурный коэффициент действующей разности потенциалов положителен. В связи с этим при охлаждении в области до 0°C ΔU убывает, т. е. $\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_p > 0$ и $\Delta U n F > \bar{Q}$.

Таким образом, процесс коррозионного разрушения подземного трубопровода происходит с отбором тепла из окружающего грунта, так как тепловой эффект коррозионной реакции меньше, чем совершаемая ею электрическая работа. Понижение температуры грунта до 0°C, снижающее его теплоемкость, замедляет отбор тепла на протекание коррозионных реакций и снижает их скорость.

Интенсивность коррозионного разрушения подземных трубопроводов зависит от удельной скорости реакций окисления трубной стали в грунте, которая определяется выражением [53]:

$$K = \frac{kT}{\hbar} \exp \left(-\frac{\Delta F_{Fe}}{RT} \right), \quad (2.16)$$

где: k — постоянная Больцмана;

\hbar — постоянная Планка;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура процесса окисления;

ΔF_{Fe} — свободная энергия перехода реагирующего атома железа в активное состояние.

Анализ уравнения (2.16) показывает, что при условии уменьшения температуры процесса окисления трубной стали в грунте константа скорости ее коррозии K снижается, причем при достаточно больших значениях показателя обратной экспоненты — практически в прямой пропорциональной зависимости.

Скорость подземной коррозии трубной стали, как и любого химического процесса, определяется температурной зависимостью скоростей электродных реакций и энергией активации. Для идеальной системы, не зависимой от температуры, у которой активности реагирующих ионов равны их концентрации, скорость реакции при

молярной концентрации, равной 1, может быть выражена логарифмической формулой уравнения Аррениуса [52]:

$$\lg v = \lg \zeta - 0,43 \frac{\omega}{RT}, \quad (2.17)$$

где: ζ — число соударений реагирующих молекул;
 ω — энергия активации.

Исходя из этого при некоторых упрощающих допущениях В. В. Скорчелетти получил температурную зависимость тока коррозии, которой в первом приближении можно пользоваться для анализа скоростей подземной коррозии при саморастворении трубной стали [52]:

$$i_k = K_2 C_{\text{exp}} \left(-\frac{\omega_0 + \beta \phi_a nF}{RT} \right), \quad (2.18)$$

где: K_2 — константа скорости электродной реакции;
 C — активность электролита грунта;
 ω_0 — постоянная составляющая энергии активации;
 β — коэффициент переноса;
 ϕ_a — скачок потенциала в двойном слое на поверхности стального электрода.

Представив полученную зависимость в логарифмической форме и допуская, что C и ϕ не зависят от температуры, температурную зависимость скорости электродной реакции можно получить, найдя частную производную выражения (2.18) по T :

$$\left(\frac{\partial \ln i_k}{\partial T} \right)_{\phi_a, C, \text{Const}} = \frac{\omega_0 + \beta \phi_a nF}{RT^2} = \frac{\omega_K}{RT^2} \quad (2.19)$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln i_k}{\partial T} \right)_{\Delta \phi_a, C, \text{Const}} = \frac{A}{RT^2}, \quad (2.20)$$

где: $\Delta \phi_a$ — сдвиг потенциала стального электрода от равновесного значения;

A — реальная энергия активаций, зависящая от температуры процесса.

Условия электрохимического взаимодействия подземных трубопроводов с окружающей средой — грунтом, грунтовым электролитом, свободной водой и т. д. — приводят к сопряженному одновременному протеканию процессов окисления трубной стали и восстановления основных окислителей (кислорода и протонов) на поверхности трубопровода в местах несплошностей изоляционного покрытия. Коррозионный процесс, протекающий по такой схеме, характеризуется равенством числа электронов, отдаваемых железом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. При этом устанавливается стационарное, точнее, квазистационарное, состояние $\phi_{\text{ст}}$, которому соответствует стационарный потенциал коррозии.

Формирование двойного электрического слоя на границе электрод — электролит, определяющего квазистационарный потенциал трубной стали в грунте, существенно зависит от температурных условий. Как было предложено Гюи, двойной слой можно рассматривать в виде двух составляющих: стабильно неподвижного и диффузного (рис. 2.1) [53]. Аналогичная схема строения двойного слоя сохраняется и в более поздних теоретических представлениях Штерна, А. Н. Фрумкина, Я. М. Колотыркина. При понижении температуры толщина диффузного слоя уменьшается и доля электрохимического потенциала в полной поляризационной разности потенциалов металла — электролит также становится меньше. В интерпретации Штерна, в диффузной части двойного слоя распределение поляризующих стальную поверхность ионов зависит от равновесия между электростатическими силами,

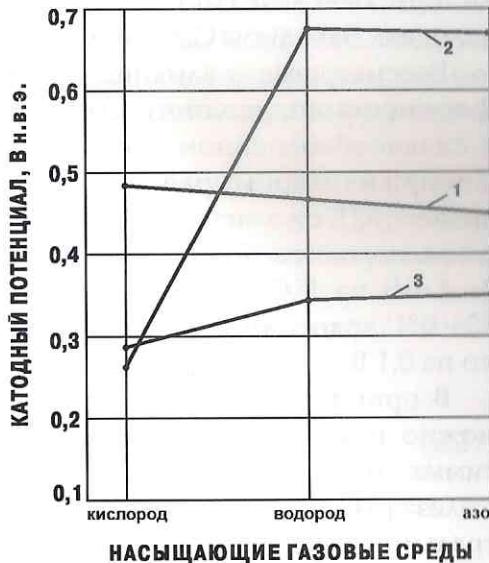


Рис. 2.1. Изменение стационарных потенциалов железа:
1 — в хлористом калии; 2 — в едком калии;
3 — в соляной кислоте

притягивающими их к поверхности стали, и тепловым движением, ведущим к хаотическому рассеиванию. С уменьшением температуры доля влияния последнего фактора снижается, за счет чего поляризуемость стальной поверхности под влиянием наложенного электрического поля растет, однако абсолютное значение квазистационарного потенциала стали в грунте снижается.

Для условий Западной Сибири и северных районов страны, грунтовый электролит которых представляет собой сильноразбавленный водный раствор, изменение концентрации катионов и анионов по мере удаления от поверхности стального электрода происходит постепенно, стремясь к равновесию на достаточно большом расстоянии от него. Торможение теплового движения ионов при низких температурах, близких к 0°C, благоприятствует упорядоченному расположению ионов раствора электролита грунта, electrostatically взаимодействующих с поверхностью стального электрода [52]. Такое положение способствует повышению поляризуемости трубной стали при окислительно-восстановительных процессах в подземных условиях Западной Сибири и северных районов нашей страны.

Рассматривая влияние водородного перенапряжения на формирование двойного слоя и поляризацию стального электрода в сильнообводненном и слабоминерализованном грунте Западной Сибири и северных районов страны, следует учитывать, что, как указывает [52], оно значительно повышается с понижением температуры электролита. Количественная оценка этого изменения составляет 2–4 мВ на 1°C. При изменении температуры грунта в интервале 30–0°C водородное перенапряжение возрастает в среднем примерно на 0,1 В.

В принципе, стационарный потенциал коррозии трубной стали можно приводить к потенциалам электродов второго рода, обратимых по отношению к аниону раствора соединения (соли) железа [54]. При коррозии подземных трубопроводов в обычно нейтральных грунтах Западной Сибири и северных районов страны на первой стадии образуется малорастворимое соединение Fe(OH)_2 , в результате чего быстро достигается насыщение приэлектродного слоя электролита грунта в его окрестностях и осаждение продуктов коррозии на поверхности металла. В этом случае стационарный

потенциал существенно зависит от активности гидроксил-ионов, т. е. от константы ионизации воды и величины pH приэлектродного слоя, которые значительно изменяются при понижении температуры грунта в области отрицательных значений. При этом стационарный потенциал сдвигается в положительную, по сравнению с обычной температурой, сторону вследствие уменьшения a_{OH}^- — при понижении температуры грунта до начала фазовых переходов воды. Одновременно снижается скорость коррозионного разрушения трубной стали, как это следует из работ Ф. Тодта и В. Шварца [55].

Хотя, как утверждали Гетти и Спунер [47], уравнение Нернста для железа в водных электролитах совсем не выполняется, более поздние теоретические и экспериментальные исследования ряда авторов [57, 58] позволили установить с достаточной точностью возможность его применения для расчета квазистационарных потенциалов железа в естественных средах и при катодной поляризации. Так по данным Крюгера и Каленберга, потенциалы железа (относительно водородного электрода) в 1N растворах KCl, KOH и HCl при насыщении их кислородом, водородом и азотом изменяются, как показано на рис. 2.1, что хорошо совпадает с расчетами по уравнению Нернста.

Принимая стандартный потенциал двухвалентного иона железа ϕ_{Fe}^0 равным $-0,441$ В н. в. э., а ионное произведение воды K_w при нормальной температуре равным $1,27 \cdot 10^{-14}$, В. В. Скорчелетти также считывает квазиравновесный потенциал коррозионного окисления железа согласно выражению, полученному на основании уравнения Нернста:

$$\phi_{\text{Fe}}^{\text{P}} = \phi_{\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{L}{a^2} = \phi_{\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg L - 0,059 \lg K_w + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (2.21)$$

или

$$\phi_{\text{Fe}}^{\text{P}} = -(0,056 + 0,059 \text{pH}). \quad (2.22)$$

В нейтральных грунтовых электролитах при $\text{pH}=7$ коррозионные процессы согласно этому расчету должны протекать при все-

стационарных потенциалах, более положительных, чем $-0,469$ В н. в. э. или $-0,789$ В м. с. э.

В сильнообводненных грунтах Западной Сибири и северных районов страны грунтовая вода является одним из основных коррозионных агентов, в связи с чем важную роль в оценке скорости подземной коррозии трубной стали играет температурная зависимость ионного произведения воды.

Исходя из условий определения константы равновесия свободной диссоциации чистой воды, в том числе и в грунтовом электролите, т. е. считая активности ионов водорода и гидроксила равными их концентрации, полагают, что она является нейтральной средой, для которой $C_{\text{H}}^+ = C_{\text{OH}}^-$, а $K_w = C_{\text{H}}^+ \cdot C_{\text{OH}}^- = C_{\text{H}_2\text{O}}$ [52].

Принято считать абсолютно нейтральным электролит, характеризуемый соотношением $\text{pH}=7$. Этому условию в первом приближении соответствует грунтовая вода при температуре 22°C , ионное произведение которой равно 10^{-14} . При изменении температуры грунта в диапазоне $0\text{--}30^\circ\text{C}$, соответствующем реальным условиям эксплуатации подземных трубопроводов Западной Сибири и северных районов страны, ионное произведение воды повышается в интервале $(0,13\text{--}1,89) \cdot 10^{-14}$, как это видно из графика рис. 2.2. Следовательно, охлаждение транспортируемого по трубопроводу продукта, например газа, до температуры начала фазовых превращений электролита грунта вызывает уменьшение в нем концентрации ионов водорода более чем в 14,5 раза. При этом происходит его переход из слабокислого в слабощелочное состояние (рис. 2.3).

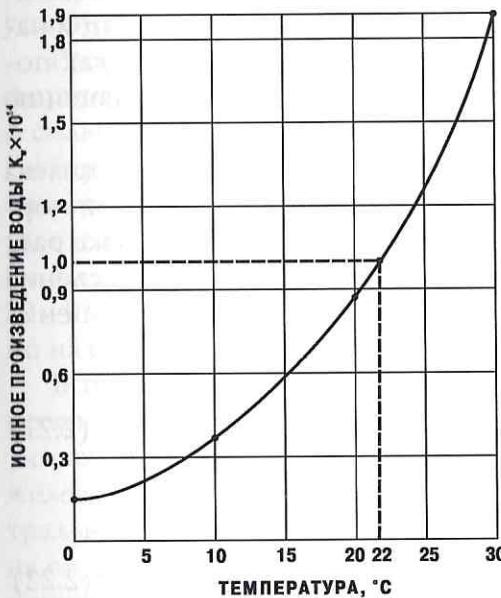


Рис. 2.2. Температурное изменение ионного произведения воды

и соответствующее изменение квазистационарного потенциала трубной стали в подземных условиях, благоприятствующее увеличению ее поляризуемости и переходу в пассивное состояние.

Экспериментальные исследования температурной зависимости pH грунтовой воды на водных вытяжках из грунтов с трасс трубопроводов Западной Сибири и Коми АССР, а также на модельных электролитах полностью подтвердили справедливость теоретического анализа. Результаты этих исследований (рис. 1.32) достаточно хорошо совпали с табличными данными температурного изменения ионного произведения воды, что позволило в первом приближении считать грунтовый электролит в условиях северных районов страны эквивалентным сильноразбавленному водному окислителю.

При проведении дальнейших лабораторных экспериментов по исследованию стационарных потенциалов трубной стали при понижении и циклическом переходе через 0°C температуры окружающей ее электролитической среды использовали известные из литературы методы исследований электрохимических параметров при низких температурах [59, 60], а также разрабатывали оригинальные методики, позволившие учесть циклическую знакопеременность температуры среды. Полученные результаты после обработки сравнивали с табличными значениями температурных коэффициентов соответствующих электродов [61].

Аналогичный уравнению Нернста характер температурной зависимости стационарного потенциала трубной стали в грунтах с различным удельным сопротивлением (рис. 2.4) в аэрируемой морской воде (рис. 2.5) получен и зарубежными специалистами [62, 63].

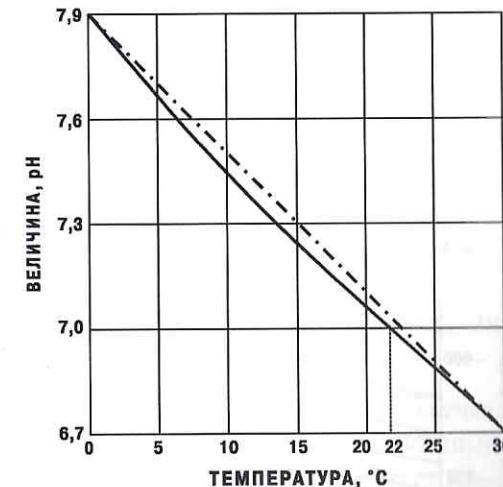


Рис. 2.3. Температурное изменение pH грунтовой воды

Функциональную зависимость на рис. 2.4 достаточно точно описывает эмпирическое выражение:

$$\varphi_{CT} = 300 \lg \frac{\rho_{2-18}}{22+t} - 1305 \text{ мВ} \quad (2.23)$$

или

$$\varphi_{CT} = 0,3 \left(\lg \frac{\rho_{2-18}}{22+t} - 2,35 \right) \text{ В} \quad (2.24)$$

где: ρ_{2-18} — удельное сопротивление грунта при температуре 18°C, Ом·м; t — текущая температура грунта, 0°C,

что хорошо соответствует эмпирической зависимости, предложенной Харрисом для условия постоянства удельного сопротивления грунта:

$$\varphi_{CT} = 300 \lg \rho_2 - 1760 \text{ мВ} \quad (2.25)$$

или

$$\varphi_{CT} = 0,3 (\lg \rho_2 - 5,87) \text{ В} \quad (2.26)$$

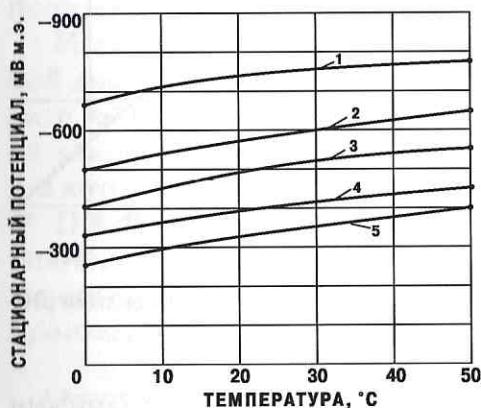


Рис. 2.4. Температурное изменение стационарного потенциала трубной стали в грунтах с различным удельным сопротивлением:

1 — 2 Ом·м; 2 — 10 Ом·м; 3 — 20 Ом·м;
4 — 50 Ом·м; 5 — 100 Ом·м

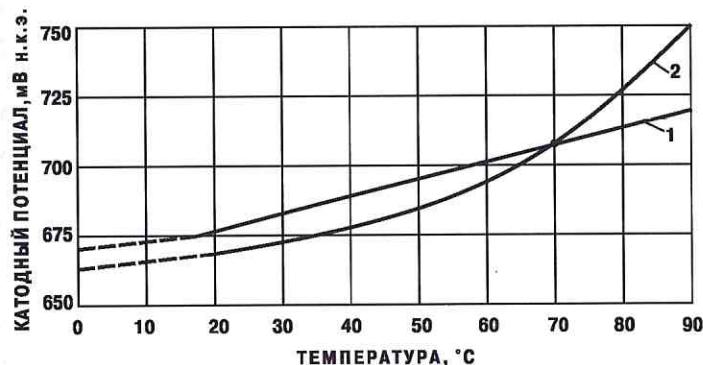


Рис. 2.5. Температурное изменение стационарных потенциалов (1) и скорости коррозии (2) трубной стали в морской воде

Для получения более высокой точности расчетов можно, дифференцировав грунты на две группы — с удельным сопротивлением 3—50 Ом·м и 50—100 Ом·м, — использовать два эмпирических выражения:

$$\varphi_{CT} = 0,3 \left(\lg \frac{\rho_{2-18}}{22+t} - 2,32 \right) \text{ — для первой группы} \quad (2.27)$$

$$\text{и } \varphi_{CT} = 0,3 \left(\lg \frac{\rho_{2-18}}{22+t} - 2,40 \right) \text{ — для второй группы} \quad (2.28)$$

Принимая во внимание функциональные зависимости, полученные в [64], можно провести анализ данных по определению влияния температурных изменений стационарных потенциалов на коррозионные потери трубной стали. Существование корреляции между стационарным потенциалом и скоростью коррозии стали отмечено в работах [65, 66]. В первой из них предложена функциональная зависимость, описывающая эту корреляцию следующим образом:

$$\varphi_{CT} = (\varphi_H - B_a \lg Y_0^a) + B_a \lg i_k, \quad (2.29)$$

где: φ_H — потенциал корродирующего электрода в начале процесса;

B_a — тафелевая константа;

Y_0^a — общий ток обмена;

i_k — средний коррозионный ток.

Согласно данным [67], величина Y_0^a может быть принята для расчетов равной в среднем $3,6 \div 4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$. Экспериментальные данные, полученные на 54 образцах в 4%-ном растворе NaCl без перемешивания, позволили установить характер соотношения между φ_{CT} и i , показанный на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Скорость коррозии стали при различных стационарных потенциалах

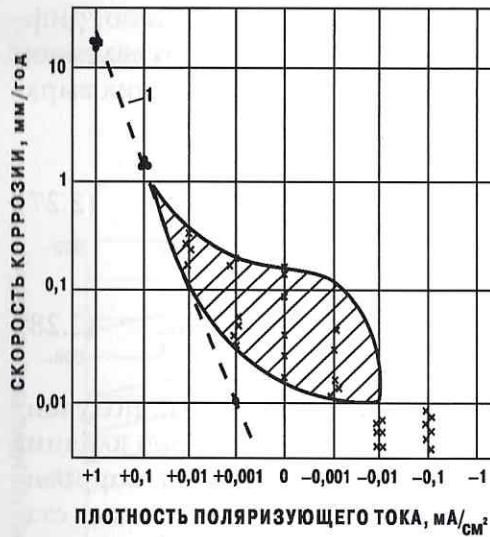


Рис. 2.7. Скорость коррозии стали при различной плотности поляризующего тока:

1 — показатели, соответствующие закону Фарадея

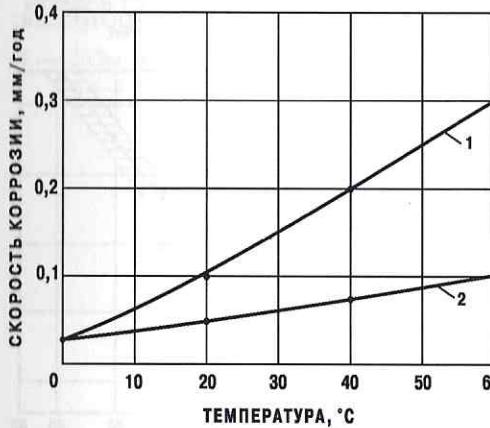


Рис. 2.8. Температурное изменение скорости коррозии железа:

1 — в растворе 1N NaCl + 0,1N NaOH;
2 — в растворе 1N NaCl

Похожая зависимость была выявлена и за время 6-месячных испытаний в грунтах (рис. 2.7).

Полагая, что в нейтральной среде контролирующим фактором коррозии железа является скорость транспорта кислорода, важную роль играет температурная зависимость скорости его диффузии [68]. При этом, однако, несмотря на повышение растворимости кислорода в охлаждаемом водном электролите, скорость коррозии железа со снижением температуры уменьшается (рис. 2.8). Аналогичным образом меняется в зависимости от температуры и величина предельного диффузионного тока (рис. 2.9). Причем, скорости коррозии железа и предельный диффузионный ток в «открытой» и «закрытой» системах при температуре ниже +20°C практически одинаковы, что было установлено еще Ф. Спеллером [71]. Общий вид температурной зависимости скорости коррозии железа показан на рис. 2.10.

Рассматривая работу коррозионных гальванопар, специалисты [70] пришли к выводу, что, чем больше электродная система заполяризована катодно, т. е., чем большее доля катодной поверхности гальванопары, тем в большей степени снижение

температуры будет способствовать уменьшению коррозионного тока. Отсюда можно сделать заключение о возможности снижения уровня защитных потенциалов при катодной поляризации в условиях охлаждения трубопроводов до 0°C с сохранением неизменной степени защиты, т. е. остаточного коррозионного тока.

Влияние температуры на стационарное и нестационарное растворение железа, которое рассматривалось как пассивный металл, исследовано в работе А. М. Сухотина с сотрудниками [62]. Изложенные в ней результаты показывают, что количественные температурные зависимости стационарной скорости растворения малоуглеродистой стали Ст-10, электрохимическое поведение которой близко к поведению железа армко, описывает в целом уравнение Аррениуса. Отклонение от этой зависимости свидетельствует об изменении свойств пассивирующих пленок. Исследования проводили в интервале температур 0–40°C, регулируя температуру с точностью ±0,1°.

Как указано в [71], на пассивном железном электроде формируется двухслойная пассивирующая пленка, состоящая внутри из Fe_3O_4 , а на внешней сто-

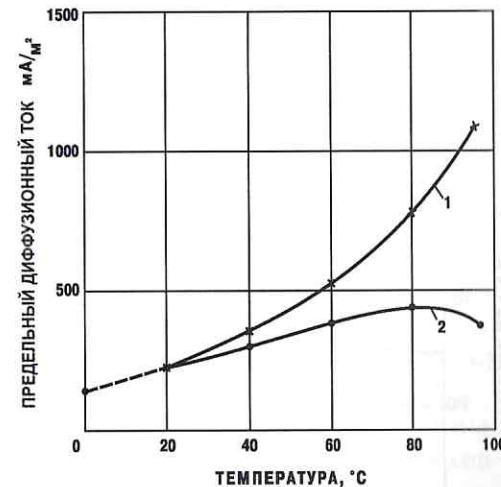


Рис. 2.9. Температурное изменение предельного диффузионного тока на железе:

1 — в «закрытой» системе;
2 — в «открытой» системе

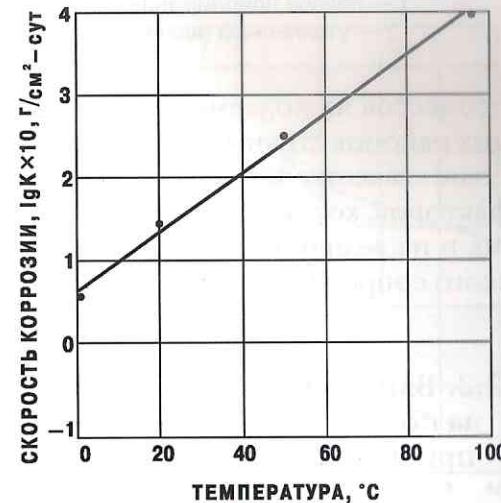


Рис. 2.10. Температурное изменение скорости коррозии железа в 1N NaCl + 0,1N HCl

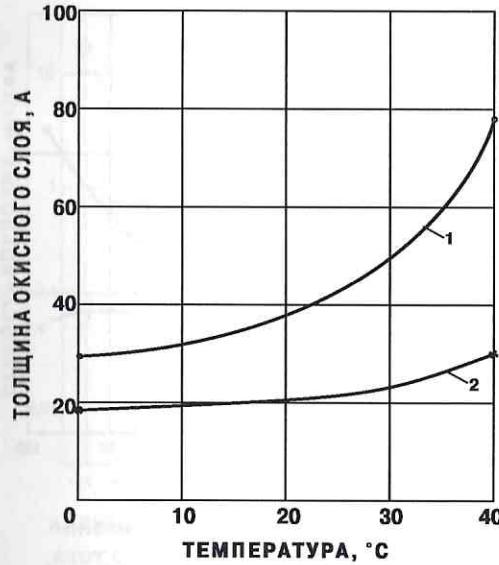


Рис. 2.11. Температурное изменение толщины окисного слоя на поверхности железа:

- 1 — первое приближение;
- 2 — уточненный расчет

процессов на подземных трубопроводах Западной Сибири и северных районов страны при понижении температуры изменяется вследствие качественно-количественного изменения контролирующих факторов, которые влияют как на кинетику электродных процессов, так и на величины квазистационарного потенциала, а также омического сопротивления в коррозионных гальванопарах.

2.2. Влияние условий строительства северных трубопроводов на поляризационные характеристики и контроль коррозии при низких и циклических знакопеременных температурах

Коррозионное разрушение трубной стали в грунтах определяется кинетикой анодного растворения железа, а также реакцией катодного восстановления его окислителей. Все происходящие при этом

реакции представляющая собой гидратированный высший окисел железа. В исследованном интервале температур окисление пассивного железа ограничивается диффузией реагентов через окисный слой, толщина которого уменьшается с 78 Å при 40°C до 30 Å при 0°C, что, очевидно, связано с преобладающим влиянием коэффициента диффузии. Более точные расчеты толщины внешнего пассивирующего слоя дают значения, соответственно, 29 и 19 Å (рис. 2.11). Однако, как видно, в любом случае охлаждение с +20 до 0°C позволяет добиться пассивного состояния железа при снижении расхода тока в 1,5–2 раза.

В целом, можно заключить, что скорость коррозионных процессов на подземных трубопроводах Западной Сибири и северных районах страны при понижении температуры изменяется вследствие качественно-количественного изменения контролирующих факторов, которые влияют как на кинетику электродных процессов, так и на величины квазистационарного потенциала, а также омического сопротивления в коррозионных гальванопарах.

изменения на поверхности стального электрода представляют собой сложный электродный процесс, состоящий из нескольких стадий. При этом скорость наиболее медленной стадии оказывает определяющее влияние на скорость всего процесса коррозии в целом.

Хотя кинетика анодного растворения железа была исследована многократно различными авторами, результаты этих исследований не всегда совпадают. Подробный обзор и анализ результатов изучения кинетики анодных процессов на электродах из железа, выполненный, Г. М. Флорианович, Л. А. Соколовой и Я. М. Колотыркиным [63], показал, что скорость коррозии железа при одинаковых потенциалах коррозионного процесса существенно зависит от α_{OH} значения рН приэлектродного слоя электролита.

Как показал В. В. Скорчелетти [43], экспериментальные данные о влиянии рН электролита и о величине коэффициента в тафелевской функции могут быть удовлетворительно объяснены при условии активного участия гидроксила в реакции анодного растворения железа. Хотя это положение плохо коррелируется с реальными условиями в кислых средах, где активность ионов гидроксила весьма низкая, можно допустить, что в непосредственной близости от поверхности корродирующего электрода она возрастает аномально общему объему электролита грунта вследствие увеличенной диссоциации молекул воды в поле ионов железа. Справедливость такого допущения подтверждается диаграммой электрохимического равновесия воды (рис. 2.12), которая показывает, что в области квазистационарных потенциалов коррозионных процессов на стальных электродах в грунте в кислых средах происходят процессы перехода $O_2 \rightarrow OH^-$ и $H^+ \rightarrow H_2$, способствующие локальному повышению концентрации ионов гидроксила в приэлектродной области.

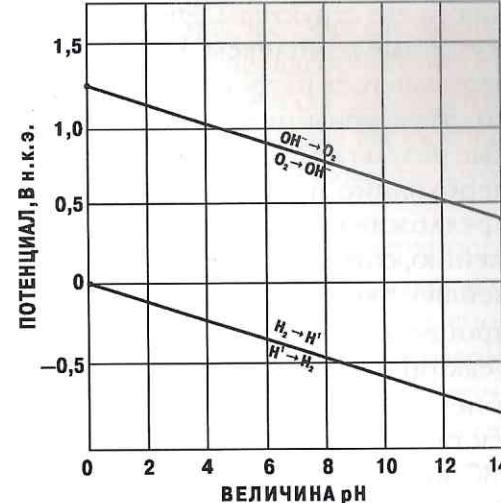


Рис. 2.12. Диаграмма электрохимического равновесия воды при 25°C

Все наиболее полные исследования анодного растворения железа предусматривают кинетическую схему, начинающуюся с образования его одновалентного гидроксила. Так, К. Хойслер [64] предлагает на первой стадии процесс $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{FeOH})_{\text{agg}} + e$ с окончательным переходом к двухвалентному иону железа по реакции $\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. Расчетные значения тафелевского коэффициента для этой схемы равны 0,029 В (для стационарных условий) и 0,059 В (для нестационарных условий). Экспериментальные данные в области $\text{pH}=0 \div 5$, полученные другими исследователями, дают значения в интервале 29–75 мВ для стационарных и 50–100 мВ для нестационарных условий.

Кинетическая схема, предложенная Д. Бокрисом [74], предусматривает на первой стадии реакцию $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH} + e$ и окончательный переход к двухвалентному иону железа за счет распада $\text{FeOH}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}\text{OH}^-$. Расчетное значение кинетической характеристики В для схемы Д. Бокриса составляет 0,039 В, что также наблюдало экспериментально неоднократно, хотя и в нестационарных условиях.

В. Лоренц и Г. Эйхкорн в докладе на III Международном конгрессе по коррозии металла в Москве [48] показали, что различия кинетических схем коррозионного окисления железа связаны с изменениями его структуры. Экспериментально ими были получены промежуточные комплексы $\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{agg}}$ и FeOH при коррозии железа, подвергавшегося нагреву до 300 или 750–900°C. Но очевидно, что только структурными изменениями железа нельзя объяснить все различные результаты исследования коррозии трубной стали. В связи с этим необходимо принимать во внимание кинетическую схему, которую предложили Я. Д. Зытнер и А. Л. Ротинян [76]. Согласно их предложению, совпадающему на первой стадии со схемой Д. Бокриса, дальнейшее окисление железа протекает с распадом на последней стадии процесса соединения $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + e$. Изучая скорости реакций на каждой стадии, они нашли, что при малых значениях pH и небольшой анодной поляризации $V \approx 0,029$ В, а в более щелочных растворах при увеличении поляризации эта величина возрастает до 130 мВ. Таким образом, работа [76] показала, что кинетические характеристики зависят от изменения pH и условий поляризации.

Обобщение предложенных кинетических схем сделали в своей работе Г. М. Флорианович, Л. А. Соколова, Я. М. Колотыркин [63].

Принимая во внимание, что активность иона гидроксила невелика, они объяснили окисление атома железа на первой стадии в кислой среде действием молекул воды: $\text{Fe}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{\text{agg}}^- + \text{H}^+$. На второй стадии окисление $b = \frac{0,059}{1 + a}$ по этой схеме проходит аналогично первой стадии схемы К. Хойслера. При этом для расчета тафелевского показателя В ими было предложено соотношение, которое в случае экспериментально установленного значения $V=0,035$ В определяет величину $a=0,66$. При этом следует допустить, что в окислительном процессе участвуют и другие анионы водного электролита.

Приведенный анализ кинетических схем окисления железа указывает на то, что при понижении температуры этого процесса до начала фазовых переходов в электролите грунта можно ожидать изменения кинетики коррозии трубной стали, так как в этом случае, при прочих равных условиях, происходит изменение pH при электродного слоя электролита и условий поляризации корродирующего электрода.

Рассматривая коррозионное влияние кислорода на первой стадии его адсорбции на поверхности металла в электролитической среде, В. В. Скорчелетти отмечает, что количество адсорбированного кислорода при понижении температуры также возрастает, так как уменьшение скорости десорбции смещает равновесие адсорбционного процесса. При этом насыщение поверхности металла адсорбатом достигается медленнее. Эта зависимость справедлива для всех случаев, включая и коррозионное окисление железа на поверхности трубной стали в грунте [77].

На первой стадии перехода адсорбированного на поверхности трубной стали кислорода в окиси железа при низкой температуре наблюдается образование тонкого стабильного слоя окисла, не способного развиваться далее с заметной скоростью. Таким образом, понижение температуры электролита (грунта) или стенки трубопровода до 0°C (или до начала фазовых переходов в электролите) способствует усилию поляризуемости трубной стали на первой стадии окисления и торможению коррозионного процесса на второй стадии образования продуктов коррозии железа. В целом это приводит к заметному снижению скорости коррозии.

При отсутствии в растворе ионов железа можно полагать, что трубная сталь корродирует в грунте с образованием ионов низшей валентности Fe^{2+} [53].

Понижение температуры коррозионной среды вызывает рост перенапряжения водорода, причем степень его увеличения зависит от плотности поляризующего тока [78]. Хотя количественные показатели температурной зависимости перенапряжения водорода зависят также от природы металла поляризующего электрода, качественный ее вид сохраняется постоянным даже у таких разнородных металлов, как железо, вольфрам или ртуть (рис. 2.13–2.15). При этом понижение температуры вызывает рост величины константы α и уменьшение значения константы B , что приводит к большему температурному

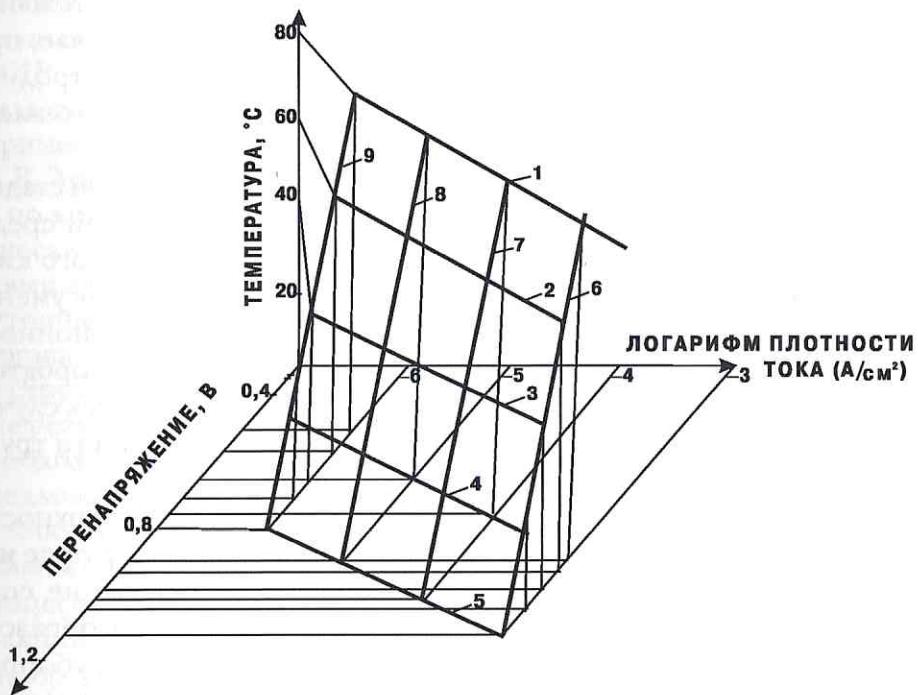


Рис. 2.13. Температурное изменение перенапряжения водорода на ртутном электроде при различных плотностях тока:
1 — при $t=80^\circ\text{C}$, j-var; 2 — при $t=60^\circ\text{C}$, j-var; 3 — при $t=40^\circ\text{C}$, j-var; 4 — при $t=20^\circ\text{C}$, j-var;
5 — при $t=0,3^\circ\text{C}$, j-var; 6 — при $j=10 \text{ A/m}^2$, t-var; 7 — при $j=10 \text{ A/m}^2$, t-var;
8 — при $j=1000 \text{ mA/m}^2$, t-var; 9 — при $j=10 \text{ mA/m}^2$, t-var

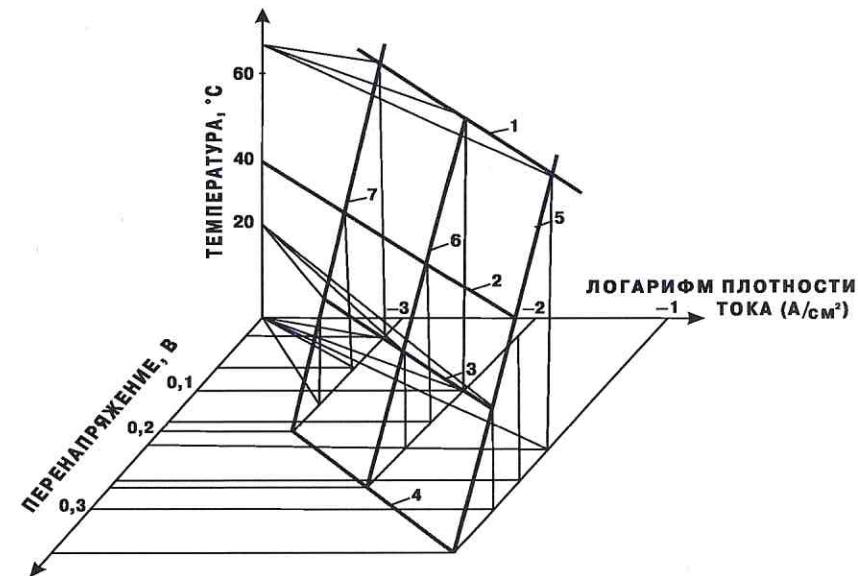


Рис. 2.14. Температурное изменение перенапряжения водорода на вольфрамовом электроде при различных плотностях тока:
1 — при $t=70^\circ\text{C}$; j-var; 2 — при $t=40^\circ\text{C}$, j-var; 3 — при $t=25^\circ\text{C}$, j-var;
4 — экстраполяция для $t=0^\circ\text{C}$, j-var; 5 — при $j=1000 \text{ A/m}^2$, t-var; 6 — при $j=100 \text{ A/m}^2$, t-var;
7 — при $j=10 \text{ A/m}^2$, t-var

влиянию в случае малых плотностей тока. В среднем, по мнению Л. И. Антропова [69], температурный коэффициент перенапряжения водорода можно принять равным $(1 \div 4) \cdot 10^{-3} \text{ В}\cdot\text{град}^{-1}$.

Температурную зависимость скорости выделения водорода в потенциостатическом режиме описывает уравнение:

$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T} \right)_{\Delta\phi} = \frac{A\Delta\phi}{RT^2}, \quad (2.30)$$

где: j — плотность поляризующего тока;
 T — абсолютная температура;
 $\Delta\phi$ — катодное перенапряжение;
 R — газовая постоянная;
 $A\Delta\phi$ — энергия активаций при постоянном катодном перенапряжении.

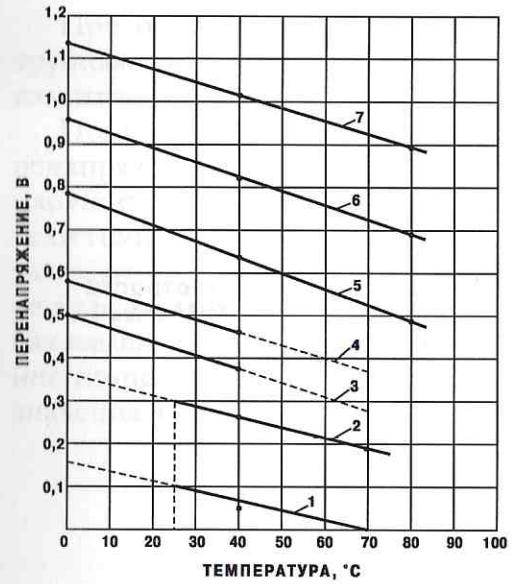


Рис. 2.15. Температурное изменение перенапряжения водорода:

- 1 — для вольфрама, $j=1000 \text{ A/m}^2$;
- 2 — для вольфрама, $j=6 \text{ A/m}^2$;
- 3 — для железа, $j=10 \text{ A/m}^2$;
- 4 — для железа, $j=1 \text{ A/m}^2$;
- 5 — для ртути, $j=0,5 \text{ A/m}^2$;
- 6 — для ртути, $j=10 \text{ mA/m}^2$;
- 7 — для ртути, $j=100 \text{ mA/m}^2$.

стант α и B для железного электрода в кислой среде с $pH = 2\frac{RT}{F}$ при температуре $+5^\circ\text{C}$ в области плотностей токов $0,03 \div 1,0 \text{ A/m}^2$, которые, соответственно, равны 0,66 и 1,15.

При понижении температуры и давления коррозионное растворение железа в водных электролитах уменьшается [55]. Уменьшение скорости коррозии прямо пропорционально квадратному корню из парциального давления кислорода, что было показано В. У. Уиттоном [79]. Температурную зависимость кинетики и скорости коррозии начали исследовать еще в 30-х годах прошлого века Ф. Н. Спеллер [71] и В. Машу [81], а несколько позднее — Г. Улиг с сотрудниками [82]. Ф. Н. Спеллер и Г. Улиг получили данные, свидетельствовавшие о понижении скорости коррозии практически вдвое при уменьшении температуры на каждые 30°C . Результаты исследований

Перенапряжение кислорода также заметно зависит от изменения температуры. Количественно температурную зависимость перенапряжения кислорода исследовали для узкого круга металлов.

По данным Н. А. Изгарышева, снижение температуры менее 20°C повышает перенапряжение кислорода в широком диапазоне концентраций кислого электролита. При этом не только увеличивается константа α , но также и величина наклона B . Однако измерения Баудена, хотя и совпали, в основном, с этими данными, но зафиксировали снижение наклона полулогарифмических кривых при понижении температуры разбавленного кислого электролита. В работе Л. И. Антропова [69] приведены значения констант α и B для железного электрода в кислой среде с $pH = 2\frac{RT}{F}$ при температуре $+5^\circ\text{C}$ в области плотностей токов $0,03 \div 1,0 \text{ A/m}^2$, которые, соответственно, равны 0,66 и 1,15.

В. Машу подтвердили этот вывод, однако коэффициент понижения скорости коррозии имел повышенный разброс в интервале от 2 до 4.

По некоторым данным [83], почвенная коррозия железа при свободном доступе кислорода происходит с периодическими колебаниями коррозионного тока через 70 часов, что объясняется образованием и растворением гидроксильных пленок. Это явление может быть еще более характерным для подземных трубопроводов, проложенных в районах распространения многолетнемерзлых грунтов или глубокого промерзания последних, которые в течение года могут периодически подвергаться влиянию циклически знакопеременных температур окружающего грунта. Такие условия вызывают изменение динамики коррозионного процесса по сравнению со случаем, когда трубопровод находится постоянно при положительной температуре. В связи с этим представляет интерес прогнозировать возможные скорости коррозии и глубины коррозионных разрушений на различных этапах эксплуатации трубопроводов. С целью получения информации по этому вопросу был проведен широкий комплекс экспериментальных работ на лабораторных моделях, выполненных во ВНИИСТ, МГУ им. М. В. Ломоносова и СФ ВНИИСТ под методическим руководством ВНИИСТ.

В экспериментах ВНИИСТ было использовано 16 модельных реакторов, экспонированных 4 цикла промерзания-оттаивания в течение 144 часов. В результате эксперимента были установлены следующие характерные особенности коррозионного процесса в условиях циклически знакопеременных температур:

- 1) на поверхности образцов, подвергавшихся циклическому температурному воздействию в глине, наблюдаются хорошо видимые следы сплошной коррозии (рис. 2.16);
- 2) на поверхности образцов, подвергавшихся коррозии в глинистом грунте более двух циклов, появляются продукты коррозии черного цвета, характерные для образования соединения FeO ;
- 3) на всех образцах, находившихся в песке, наблюдается питтинговая коррозия различной интенсивности (рис. 2.16);
- 4) максимальные значения тока гальванопары в каждой модели за второй, третий и четвертый циклы приблизительно равны между собой;

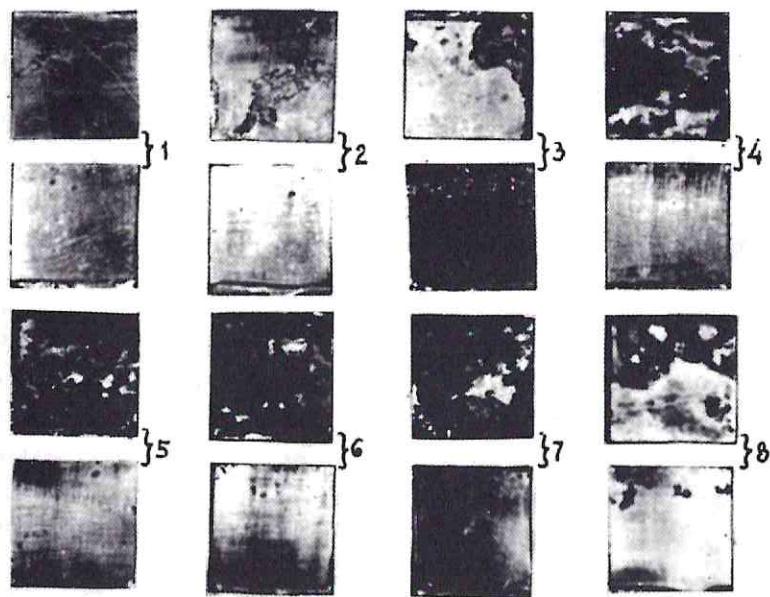


Рис. 2.16. Коррозия трубной стали при циклически знакопеременной температуре грунта.

Вверху — образцы, расположенные в глине, внизу — образцы, расположенные в песке; образцы расположены слева направо в порядке последовательного увеличения количества циклов экспонирования

5) весовые потери стали в глинистом грунте и в песке для образцов, подвергавшихся циклическому температурному воздействию одинаковое количество времени, соизмеримы между собой.

На кафедре мерзлотоведения МГУ им. М. В. Ломоносова эксперимент проводили на 24 моделях в шесть циклов промерзания-оттаивания. Общая продолжительность эксперимента составляла 18 суток. Сопоставление результатов эксперимента с данными ВНИИСТ свидетельствует о хорошем совпадении, а также подтверждает справедливость экстраполяции результатов 4-циклических испытаний на последующий период. Кроме того, данные МГУ позволили установить корреляцию между средней скоростью коррозии и средней температурой цикла промерзания-оттаивания.

Экспериментальное моделирование в СФ ВНИИСТ повторяли дважды на 12 моделях. Весь эксперимент состоял из шести циклов,

продолжительностью по 72 часа каждый, и занимал 18 суток. В процессе моделирования контролировали потенциалы образцов, средние значения которых показаны на рис. 2.17, и токи гальванопар. Абсолютные коррозионные потери контролировали гравиметрически для каждого снятого образца. Как видно из рис. 2.17, квазистационарный потенциал стальных образцов в суглинке, хотя и понижался по абсолютному значению в процессе промерзания, но за счет большого содержания незамерзшей воды в суглинке постоянно был отрицательнее потенциала стали в песке при аналогичной температуре. Такое положение сохраняло перманентную опасность существования коррозионных гальванопар, однако резкое увеличение омического сопротивления грунта, особенно песка, при температуре -2°C снижало ток гальванопар в среднем более чем на порядок. Общий характер изменения приведенных весовых потерь стальных образцов во времени, а также их дифференциал и изменение скорости коррозии в зависимости от температуры грунта показаны на рис. 2.18—2.20.

Данные СФ ВНИИСТ подтверждают выявленное ранее различие фактических весовых и расчетных по току гальванопары коррозионных потерь стальных образцов в суглинке, а также сложный характер функциональной зависимости этого тока от температуры грунта.

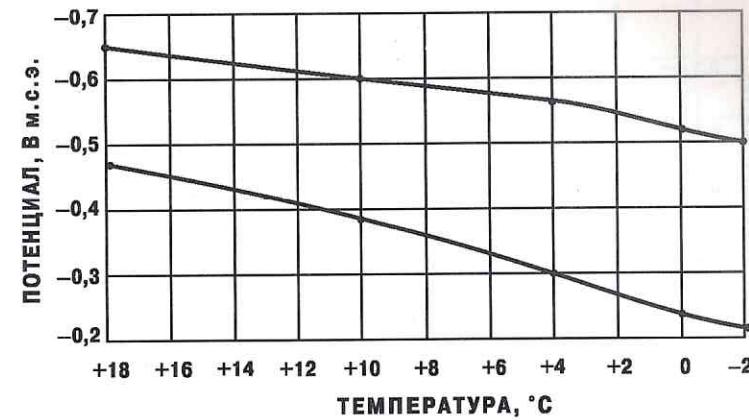


Рис. 2.17. Изменение квазистационарных потенциалов трубной стали в промерзающих грунтах:
1 — в суглинке; 2 — в песчаном грунте

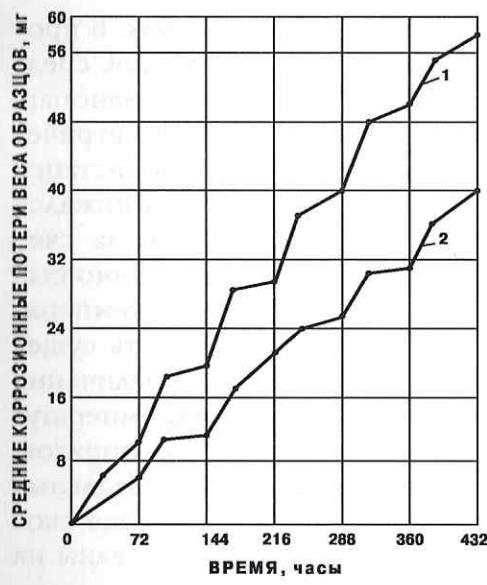


Рис. 2.18. Приведенные весовые потери стальных образцов в результате коррозии при циклических знакопеременной температуре:
1 — в суглинке; 2 — в песчаном грунте

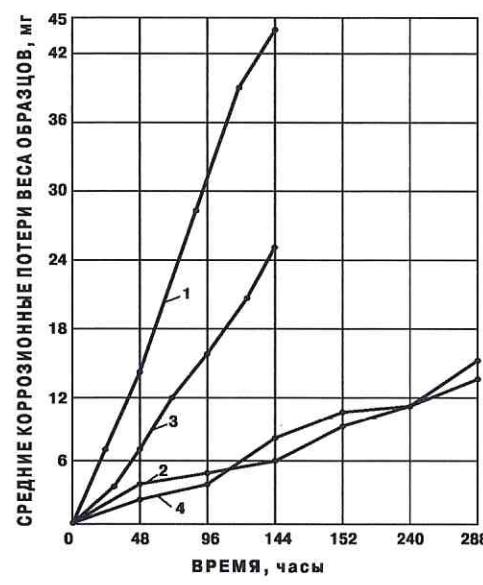


Рис. 2.19. Приведенные весовые потери стальных образцов в результате коррозии при циклических знакопеременной температуре:
1 — в талом суглинке; 2 — в мерзлом суглинке; 3 — в талом песчаном грунте;
4 — в мерзлом песчаном грунте

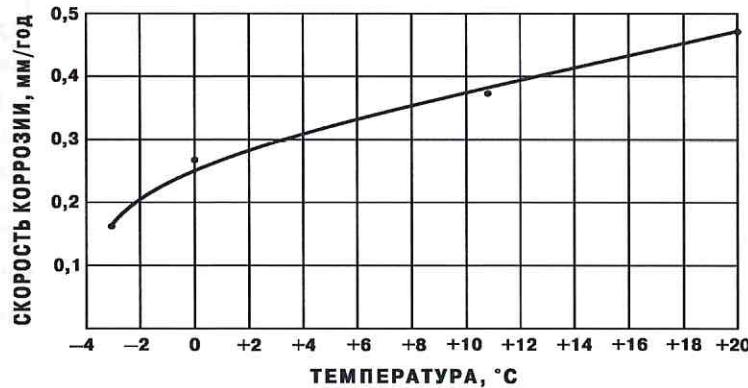


Рис. 2.20. Температурное изменение скорости коррозии (по данным газопровода Ухта — Торжок за 8 лет эксплуатации)

Как было сказано ранее, в области начала фазовых переходов в водном электролите при температуре около 0°C ток гальванопары значительно возрастает, превышая в отдельных случаях начальные значения при температуре +18÷+20°C (рис. 2.21).

Обобщая полученные результаты и используя принятые масштабные коэффициенты моделирования, рассчитали математические ожидания скоростей коррозии и глубин коррозионных питтинговых разрушений для различных сроков эксплуатации стальных подземных трубопроводов без катодной защиты (рис. 2.22—2.25). Анализ полученных зависимостей позволяет отметить следующие характерные особенности динамики коррозионных процессов трубной стали при циклических знакопеременной температуре грунта:

- 1) изменение скорости коррозии от времени экспонирования и в глинистых, и в песчаных грунтах носит затухающий характер экспоненциального, или гиперболического, вида;
- 2) по прошествии 4—6 лет экспонирования средние скорости коррозии стабилизируются на уровне 0,2—0,25 мм/год;
- 3) установившиеся средние скорости коррозии как в глинистых, так и в песчаных грунтах соизмеримы, однако общий размер коррозионных разрушений в первом случае заметно выше за счет равномерной коррозии, которая окружает места образования питтингов.

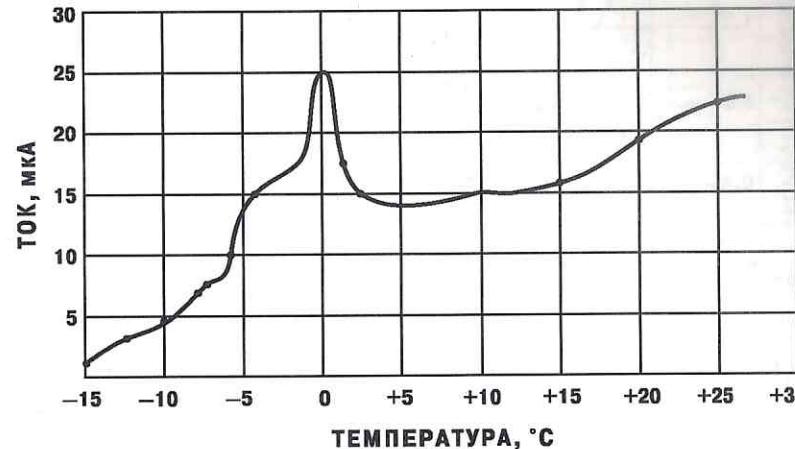


Рис. 2.21. Изменение тока коррозионной гальванопары при различной температуре в процессе оттаивания

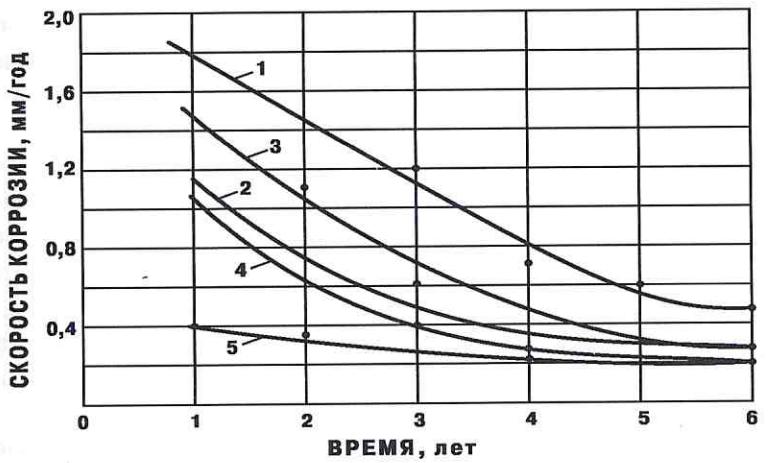


Рис. 2.22. Ожидаемое расчетное изменение скоростей коррозии трубной стали при циклически знакопеременной температуре:

1 — максимальная в песке; 2 — средняя в песке; 3 — максимальная в суглинке;
4 — средняя в суглинке; 5 — минимальная в суглинке

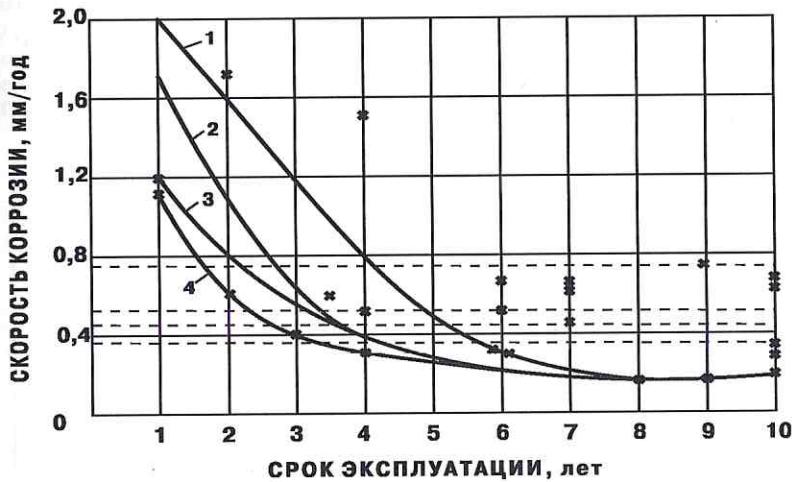


Рис. 2.23. Динамика скоростей коррозии в процессе циклически знакопеременной эксплуатации трубопроводов (экспериментальные данные):

1 — максимум в песчаном грунте; 2 — то же в глинистом грунте; 3 — средний показатель в песчаном грунте; 4 — то же в глинистом грунте; \times — на реальных трубопроводах; --- — средняя за 10 лет (условия — аналогично 1—4)

С целью проверки правильности оценки результатов лабораторного моделирования были обобщены и проанализированы данные коррозионных обследований более чем 6500 км магистральных трубопроводов Западной Сибири и Коми АССР, условия эксплуатации которых близки к критериям подобия использованных моделей (табл. 2.1). Сравнение этих данных с результатами моделирования (рис. 2.23—2.25) свидетельствует об их хорошем совпадении и достаточно высокой (средняя относительная ошибка $<10\%$) точности математического ожидания расчетных скоростей коррозии.

В целом, приведенные эксперименты позволяют сделать следующие заключения:

- 1) циклическое чередование знакопеременных температур грунта, прилегающего к подземным стальным трубопроводам, тормозит их коррозионное разрушение, снижая скорость коррозии на 20—80%;

- 2) средняя скорость коррозии за амортизацион-

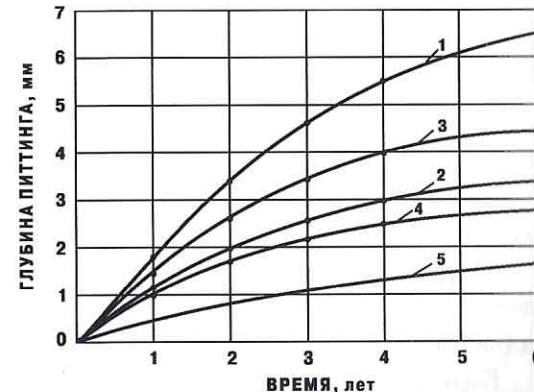


Рис. 2.24. Ожидаемое расчетное изменение глубины питтинга при коррозии трубной стали в условиях циклически знакопеременных температур:

1 — максимальная в песке; 2 — средняя в песке; 3 — максимальная в суглинке; 4 — средняя в суглинке; 5 — минимальная в суглинке

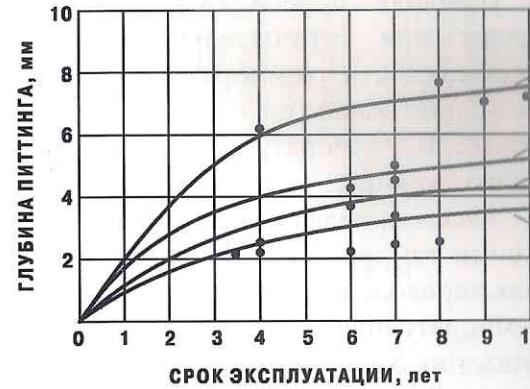


Рис. 2.25. Динамика глубины питтинга при циклически знакопеременном режиме эксплуатации трубопроводов (экспериментальные данные):

1 — максимум в песчаном грунте; 2 — максимум в глинистом грунте; 3 — средний показатель в песчаном грунте; 4 — то же в глинистом грунте, ● — на реальных трубопроводах

ный срок службы трубопроводов может быть принята равной 0,35–0,45 мм/год;

3) в песчаных грунтах преобладает ярко выраженная питтинговая коррозия, тогда как в глинистых — язвенная или пятнами;

4) наибольшие коррозионные разрушения (>60%) происходят за первые 4–6 лет эксплуатации катодно незащищенного трубопровода;

5) преобладающее влияние оказывают токи коррозионного саморастворения, которые значительно превышают токи коррозионных гальванопар.

Кинетические характеристики процессов коррозионного разрушения трубной стали и ее катодной поляризации наиболее наглядно отражают поляризационные кривые, представляющие собой графическую интерпретацию аналитических функций окислительно-восстановительных реакций. Форма и характер этих кривых зависят от многих объективных факторов, большая часть которых имеет явно выраженную индивидуальную зависимость от температуры, в том числе и в интервале 0–30°C, а также в условиях переохлаждений коррозионной электролитической среды при отрицательных температурах. Цикличность знакопеременности температуры коррозионной среды, как правило, не меняет характер температурного влияния в пределах каждой из областей температуры, но влияет на количественные показатели этого влияния.

Рассматривая кинетику поляризуемости трубной стали при понижении температуры коррозионной среды (грунта) до начала фазовых переходов в водном электролите, необходимо проанализировать температурную зависимость следующих факторов: удельного сопротивления электролита, термодинамических факторов коррозионных реакций, скоростей диффузии окислителей, подвижности поляризующих ионов, констант Тафеля и чисел переноса, а также ионного произведения воды.

Эквивалентная электропроводность, определяющая сумму подвижностей катионов и анионов и зависящая от их чисел переноса, которые характеризуют переносимую ими долю тока, существенно зависит от изменения температуры. Для смешанного электро-

Таблица 2.1

Скорости коррозии подземных трубопроводов Западной Сибири и северных районов

№ п/п	Наименование объекта	Протяженность обследованного участка	Назначение объекта	Условия коррозии	Скорость коррозии, мм/год	Характер разрушения	Глубина каверны, мм	Срок службы, лет	Дата обследования	Источник информации
1	Игрим — Серов, 476 км	500 км × 2 нитки	Магистраль	476 км	0,25	Аварийный отказ	5,0	20	19.03.1984	Акт аварии
2	Медvezh'e, промысел	250 км	Коммуникации	t=20°C	1,2	Аварийный отказ	8,5	7	03.1981	Сокозорг-энергогаз
3	СРТФ — Центр	250 км × 4 нитки	Магистраль	—	0,6	Каверны	4,5			
4	Надым, промысел	250 км	УКПГ-2	—	0,3	Равномерное	2,0	6	1983	Тюменгазпром
5	Вынгагур, промысел	250 км 250 образцов	УКПГ-3	—	0,4	Свищи, каверны	3,0			
			Коммуникации	—	0,3	Свищи, каверны	2,0			
			Торф	—	1,0	Каверны	6,5	9	1981	Сокозорг-энергогаз
			Лесок, суплины	—	0,3	Каверны	9,0			
			Нефтепровод к скв. 548	—	0,2	Каверны	—			
			Всплывшие неизолированные трубы	—	0,5	50% разлом, 10% каверны	2,0	4	1981	Тюменгазпром
			Всплывшие неизолированные трубы	—	0,25	Каверны	—			
			Под водой	—	0,33	На поверхности	2,0	8	1982	Гипротоминнефтепром
				—	0,66	Под водой	6			Тюменгазпром

Продолжение табл. 2.1

№ п/п	Наименование объекта	Протяженность обследованного участка	Назначение объекта	Условия коррозии	Скорость коррозии, мм/год	Характер разрушения	Глубина каверны, мм	Срок службы, лет	Дата обследования	Источник информации
6	Уренгой, промысел	10 км	Равводка на поселки Строитель, Тюменгазпром	—	0,6	Свищи	>4,0	7	1981	ПИЛ ЭХЗ Тюменгазпром
7	Гунга — Ухта — Грязовец — Торжок	1500 км	Магистраль	Катодная защита включена через 5 лет после укладки	0,3 0,6	Свищи, каверны	2,0 5,0	12	1982	Ухтатрансгаз
8	Самотлор, промысел	150 км	Коммуникации	t=5°C t=50°C t=60°C т=20°C (+12—+43°C) t=0°C (-5—+12°C) t=20°C t=0°C t=20°C t=0°C t=20°C t=0°C t=20°C t=0°C t=20°C t=0°C	0,25 1,40 0,8—0,9 мм	Каверны на образцах	—	—	1982	Гипротоменнефтегаз
9	Надым — Гунга — Комсомольский	5 км 150 образцов	КС «Надым»	—	1,6	Свищи	3	6	1981	—

10	Русское, промысел	9 коррозионных станций, 3000 образцов	Коммуникации	Торф Глина Песок	1,0 1,5 1,2	Каверны на образцах	—	—	1976	Гипротоменнефтегаз
11	Уренгой — Челябинск	≈500 км 300 образцов	Магистраль	—	0,45	Каверны на образцах	—	—	1981	Гипротоменнефтегаз
12	Усть-Балык — Омск	≈500 км	Магистраль	—	0,6	Каверны	2,0	3,5	1983	Тюменгазпром
13	Промысла Среднего Приобья: Нижневартовск, Нефтегорянск, Тюмень, Березово	≈500 км коррозионных станций, 3000 образцов	Коммуникации	—	1,5	Аварийный отказ	6,0	4,0	1973	Главтранснефть (Главнефтеснаб)
14	Тазовский, промысел	150 км 150 образцов	Коммуникации	Торф Глина Песок	0,23 0,35 0,45 0,47 0,40	—	—	1982	—	Гипротоменнефтегаз

№ п/п	Наименование объекта	Протяженность обследованного участка	Назначение объекта	Условия коррозии	Скорость коррозии, мм/год	Характер разрушения	Глубина каверны, мм	Срок службы, лет	Дата обследования	Источник информации
15	Салехард, промысел	150 км 150 образцов	Коммуникации	Торф	0,23	Каверны на образцах	—	—	1982	Гипротомнефтегаз
16	Сургут, промысел	150 км	Коммуникации Западного Сургута	Песок	0,47	Каверны на образцах	—	—	1982	Гипротомнефтегаз
17	Сургут, трубопровод	26 км 60 образцов	Газопровод ГРЭС — ГПЗ	t=0°C t=80°C t=20°C B 6/3 U 3a1t = -0,87t	0,2 1,8 0,23 0,27 0,17	Каверны на образцах Язвы на образцах	—	—	1983	ВНИИСТ

Примечания: 1. За период с 1971 по 1975 г. имели место 24 отказа на нефтепроводах и 44 отказа на газопроводах за 1970—1976 гг. (в том числе на нефтепроводах Сургут — Полоцк 7 сквозных проржавлений с выходом нефти и 40 мест зафиксированных коррозионных повреждений). 2. Убытки при отказе на нефтепроводе Усть-Балык — Омск составили 150 000 тонн нефти. 3. Убытки при отказе на газопроводе Иртыш — Серов составили 74 000 руб. от потери газа и 100 000 руб. на ремонт трубопровода. 4. Частота отказов 0,1 на 1000 км.

лита числа переноса входящих в него ионов определяются выражением [84]:

$$t_i = \frac{|Z_i| C_i \lambda_i}{\chi}, \quad (2.31)$$

где: Z_i — валентность отдельных ионов;
 C_i — концентрация отдельных ионов;
 λ_i — подвижность ионов;

χ — удельная электропроводность электролита.

Пределные значения чисел переноса t^0_+ некоторых катионов при условии отсутствия ион-ионного взаимодействия для различных температур приведены на рис. 2.26. Соответствующие им предельные подвижности ионов в воде при различных температурах представлены на графиках рис. 2.27, 2.28.

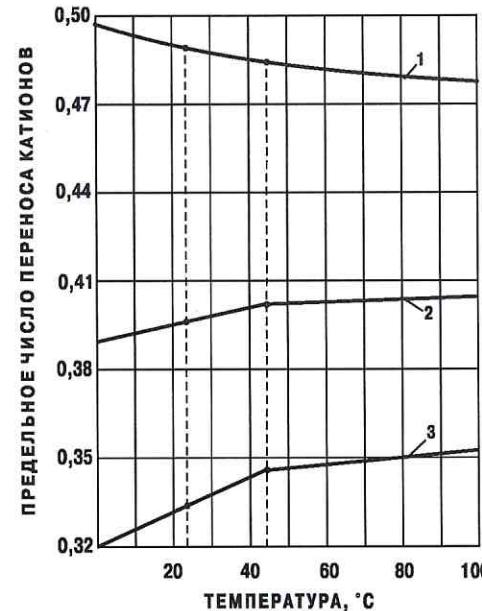


Рис. 2.26. Температурное изменение предельных чисел переноса катионов в водных растворах:

1 — K^+ ; 2 — Na^+ ; 3 — Li^+

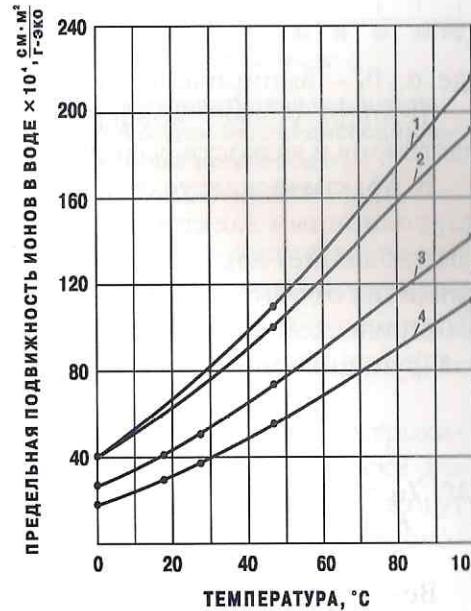


Рис. 2.27. Температурное изменение предельной подвижности ионов в воде:

1 — Cl^- ; 2 — K^+ ; 3 — Na^+ , 4 — Li^+

Зависимость удельной электропроводности разбавленных растворов, к которым можно отнести и электролит грунта, от температуры описывает уравнение Кольрауша [78]:

$$\chi_e = \chi_{25} [1 + \alpha_1(t - 25) + \beta_1(t - 0,25)^2], \quad (2.32)$$

где: α_{1com} , β_1 — эмпирические коэффициенты, зависящие от природы электролита

$$\alpha_{1com} \approx 0,022; \beta_1 = 0,0163; (\alpha_1 - 0,0174). \quad (2.33)$$

Температурную зависимость эквивалентной электропроводности в узком интервале температур можно приблизительно представить более простым выражением:

$$\lambda_t = \lambda_0(1 + at), \quad (2.34)$$

или для более широкого интервала:

$$\lambda_t = \lambda_0(1 + at - \beta t^2), \quad (2.35)$$

где: a_1 , β_1 — эмпирические коэффициенты.

Температурные коэффициенты электропроводности водных растворов и вязкости воды близки по величине, но обратны по знаку.

В практических условиях для грунтов, являющихся смешанным коррозионным электролитом, обычно используют функциональное соотношение, характеризующее зависимость их удельного сопротивления от температуры, которое получено на основе аналогичной эмпирической функции чистых сильных электролитов. В общем виде эта функция имеет вид [52]:

$$\chi_t = \chi_{18}[1 + K(t - 18)], \quad (2.36)$$

где: χ_{18} — электропроводность электролита при 18°C;

K — температурный коэффициент проводимости;

t — фактическая температура электролита.

Величину λ_t обычно определяют экспериментально путем замеров электропроводности электролита при 18°C и нескольких других температурах.

По мнению Б. Б. Дамаскина и О. А. Петрия [76], в случае замерзания водных электролитов упорядоченная структура льда и понижен-

ная, по сравнению с водой, концентрация в нем ионов водорода благоприятствуют повышению подвижности протонов, которая во льду на два порядка выше, чем в воде, и на восемь порядков выше, чем у других катионов. Однако несмотря на повышение подвижности протонов при образовании ледовой фазы электролита грунта, коррозионные процессы на стальных электродах при его промерзании резко затормаживаются. Это свидетельствует о том, что в условиях понижения температуры за пределы начала фазовых превращений в электролите грунта контролирующими являются другие факторы, не связанные с изменением подвижности ионов водорода. Один из таких факторов — константа скорости ионной реакции в водной среде. По данным [85], процесс комплексообразования кластеров железа по реакции $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ при понижении температуры с 25 до 0°C уменьшает константу скорости реакции почти на порядок: с 8,1 до 0,87 л/моль·сек.

Характеризуя температурную зависимость скоростей электрохимических реакций, С. В. Горбачев показал [53], что практически для всех металлов, в том числе и железа они удовлетворительно могут быть выражены уравнением, сходным по смыслу с уравнением скорости химических реакций Аррениуса:

$$\lg j = B - \frac{A}{T}, \quad (2.37)$$

где: T — абсолютная температура, °К.

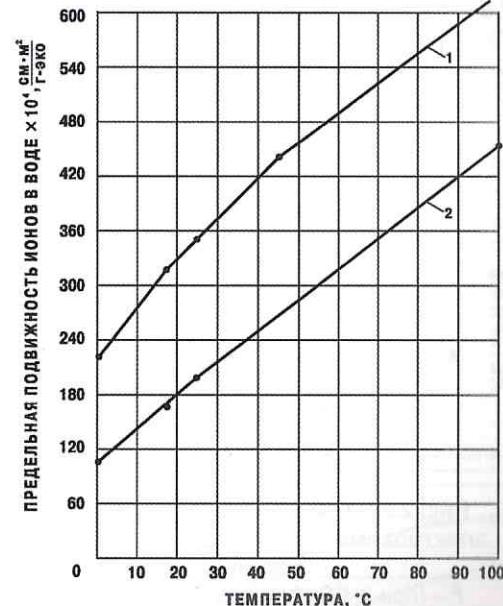


Рис. 2.28. Температурное изменение предельной подвижности диссоциированных ионов воды:
1 — H^+ ; 2 — OH^-

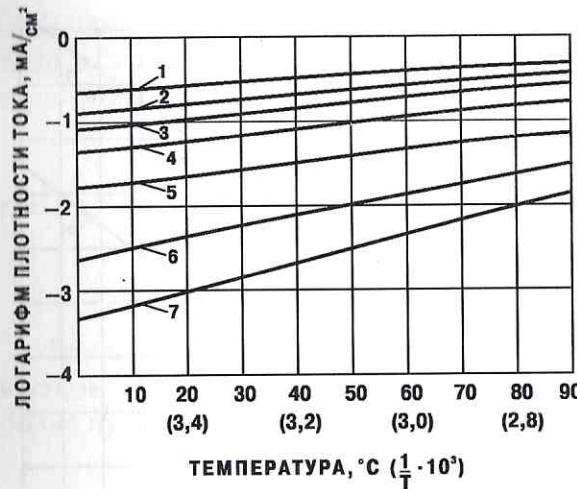


Рис. 2.29. Температурное изменение тока электрохимических реакций при различных потенциалах:

- 1 — при 2,4 В; 2 — при 2,0 В; 3 — при 1,6 В;
- 4 — при 1,2 В; 5 — при 0,8 В; 6 — при 0,6 В;
- 7 — при 0,4 В

процесс [53]. Принимая во внимание эти соображения, можно полагать, что понижение температуры до 0°C, вызывающее увеличение растворимости кислорода в электролите грунта, должно способствовать его деполяризующему влиянию, т. е. увеличивать скорость коррозии. Однако практические результаты по определению скорости подземной коррозии трубопроводов при температуре около 0°C свидетельствуют о том, что она заметно меньше, чем при температуре 20–25°C. Это говорит о наличии других факторов, контролирующих скорость коррозионных процессов трубной стали в грунте при низких температурах.

Важную роль в процессах подземной коррозии играют скорости движения и подвижности ионов, участвующих в коррозионном окислении железа. Температурная зависимость подвижности ионов имеет вид, аналогичный функции (2.35):

$$U_t(V_t) = U_{18}(V_{18})[1 + K(t - 18)]. \quad (2.38)$$

Электролиз в 0,1 молярном растворе NaCl при различных температурах подтвердил справедливость этого соотношения во всем диапазоне потенциалов поляризации (рис. 2.29).

Сопоставляя коррозионное влияние протонов и кислорода, Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев указывают, что агрессивность кислорода объясняется его деполяризующим действием, которое проявляется в окислении атомарного водорода и снижении перенапряжения, тормозящего коррозионный про-

цесс. Такая зависимость вытекает из общей формулы Стокса, которой, за неимением более точного функционального соотношения, пользуются обычно с определенным допущением для оценки абсолютной скорости движения иона в электролитической среде:

$$U_0(V_0)_t = \frac{f^*}{6\eta r^2} = \frac{f^*}{6\eta r^2_{18}[1 + K(t - 18)]}, \quad (2.39)$$

где: f^* — сила, обуславливающая перемещение иона при напряженности электрического поля 1 В/см;

η — вязкость электролита грунта;

r — радиус иона;

t — текущая температура;

K — температурный коэффициент вязкости.

Говоря о температурной зависимости подвижности ионов, Л. И. Антропов отмечает, что ее характер аналогичен основной температурной функции электропроводности. При понижении температуры подвижности всех ионов уменьшаются (рис. 2.30). Температурный коэффициент подвижности обычно тем меньше, чем выше ионная проводимость. В то же время, по его мнению, влияние концентраций, которые также могут меняться при понижении температуры, на абсолютную подвижность в условиях грунтового электролита относительно невелико.

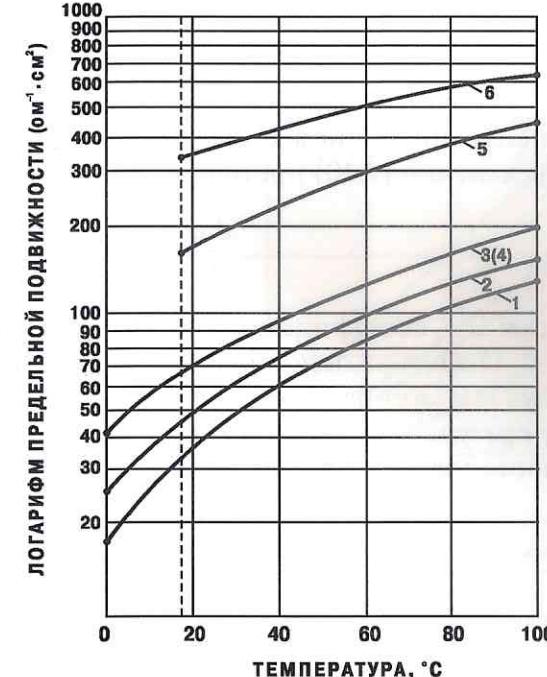


Рис. 2.30. Совмещенные показатели температурного изменения предельной подвижности различных ионов:

- 1 — Li⁺, 2 — Na⁺, 3 — K⁺, 4 — Cl⁻,
- 5 — OH⁻, 6 — H⁺

Принимая во внимание, что одной из причин движения ионов в растворе электролита является также разность их концентраций, при анализе температурного влияния на процессы коррозии и электрохимической защиты трубной стали необходимо рассматривать скорость диффузии ионов, описываемую уравнением Фика:

$$\frac{dm}{dt} = -sK \frac{dp}{dx}, \quad (2.40)$$

где: dm — элементарное количество вещества, переносимое через сечение S за отрезок времени dt ;

dp — элементарное падение осмотического давления вдоль диффузионного потока на отрезке пути dx ;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы растворенного вещества, растворителя и температуры среды.

Теоретически для идеального раствора с учетом изменения концентрации ионов C при квазистационарной температуре среды T уравнение (2.40) приобретает вид:

$$\frac{dm}{dt} = -qKRT \frac{dc}{dx} = qD \frac{dc}{dx}, \quad (2.41)$$

где: D — коэффициент диффузии.

Исходя из основных положений о подвижности ионов и используя выражения (2.38) и (2.39), можно представить в общем виде температурную зависимость коэффициентов диффузии катионов и анионов в электролите:

$$D_{K(A)} = \frac{RT}{F} n_{K(A)}^{-1} U_{18}(V_{18}) [1 + K(t - 18)], \quad (2.42)$$

где: n — валентность катионов или анионов.

Как видно из выражения (2.42), при понижении температуры до 0°C коэффициент диффузии уменьшается по нелинейной зависимости, которая в области температур, соответствующей фазовым превращениям в электролите, приобретает вид гиперболической функции. Аналогичным образом происходит изменение скоростей процессов коррозии и катодной поляризации.

При осуществлении катодной поляризации подземных трубопроводов величину потенциала на стальном электроде можно определить уравнением Тафеля, которое справедливо для различных составов грунтового электролита в интервале плотностей тока от 10 до 10^6 mA/m^2 [53]:

$$\varphi_K = \alpha + B \lg j, \quad (2.43)$$

где: α, B — эмпирические константы;
 j — плотность поляризующего тока.

Значения постоянных α и B , определяемые графически по экспериментально полученным поляризационным кривым $\lg j$, зависят от температуры. Постоянная α , определяемая путем графической экстраполяции экспериментальных данных до значения абсциссы $\lg j = 0$ при понижении температуры, по мнению Н. А. Изгарышева и С. В. Горбачева, растет, причем ее температурная зависимость выражена более сильно, чем у постоянной B . Проверенных расчетных методов определения величины α при различных температурах в настоящее время нет. Проведенные нами экспериментальные исследования позволили установить значения постоянных α и B в различных грунтах Западной Сибири и Коми АССР для диапазона температур $-5 \div +30^{\circ}\text{C}$ (рис. 2.31).

Значение постоянной B также определяют по поляризационной кривой как тангенс угла ее наклона к оси абсцисс в логарифмических координатах (рис. 2.30). В работе [53] со ссылкой на теорию



Рис. 2.31. Поляризационные прямые Тафеля, используемые при определении постоянных α и B для грунтов Западной Сибири и Коми АССР:

- 1 — торфяник, $t=+30^{\circ}\text{C}$;
- 2 — суглинок, $t=+30^{\circ}\text{C}$;
- 3 — торфяник, $t=+4^{\circ}\text{C}$;
- 4 — суглинок, $t=+4^{\circ}\text{C}$;
- 5 — торфяник, $t=-1^{\circ}\text{C}$;
- 6 — суглинок, $t=-5^{\circ}\text{C}$

Фольмера предложено рассчитывать значения В при различных температурах по уравнению:

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha FZ} \approx 0,2 \cdot 10^{-3} \frac{T}{\alpha Z}, \quad (2.44)$$

где: α — коэффициент переноса или доля скачка потенциала на границе сталь — грунт, ускоряющая реакцию окисления;
 Z — число электронов в реакции.

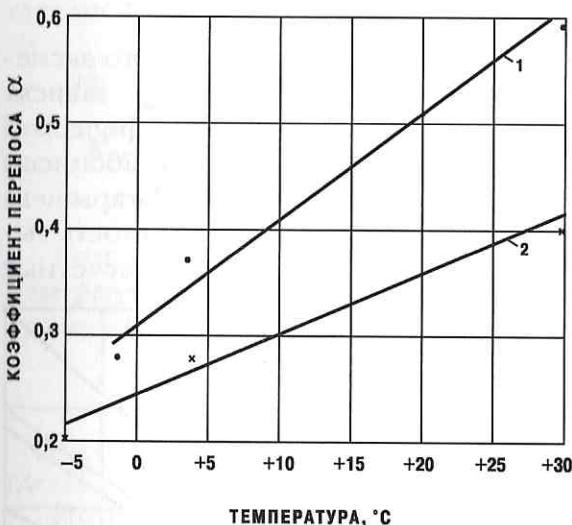


Рис. 2.32. Температурное изменение коэффициентов переноса в условиях грунтов Западной Сибири и Коми АССР:
 1 — в суглинке; 2 — в торфянике

коррозионных процессов на подземных трубопроводах при понижении температуры до $0 \div -5^{\circ}\text{C}$.

Ток обмена также зависит от понижения температуры, как это видно из графика рис. 2.33. Его можно определить по величине перенапряжения $\Delta\phi = \alpha$ при единичной плотности тока, т. е. при условии $\lg j = 0$:

$$j_0 = 10^{\frac{\alpha ZF}{2,3RT}} = 10^{\frac{a}{b}}. \quad (2.45)$$

Ионное произведение воды, характеризующее степень ее диссоциации, в значительной степени зависит от температуры и изменяется более чем на два порядка в интервале от 0 до 100°C . Значение pH, равное 7, характеризует раствор как нейтральный лишь при 25°C . При более низких температурах pH=7 соответствует кислому раствору, а при более высоких — щелочному. Это положение иллюстрирует изменение величины pH дистиллированной воды, экспериментально зафиксированное нами в интервале температур $0 \div 40^{\circ}\text{C}$.

Суммарное влияние всех рассмотренных факторов на состояние стального электрода, контактирующего с охлажденной коррозионной электролитической средой, проявляется в повышении его поляризуемости, в первую очередь, при катодной поляризации. Характерным примером такого влияния могут служить результаты исследования катодного заряжения Ст-3 в минерализованной подтоварной воде Жирновского НГДУ [86]. Поляризационные кривые этих образцов для интервала температур $2 \div 40^{\circ}\text{C}$ показаны на рис. 2.34, 2.35. Температурная зависимость поляризационного сопротивления трубной стали в этих условиях представлена на рис. 2.36.

В условиях промерзания и оттаивания сезонноактивных грунтов поляризационные характеристики трубной стали претерпевают значительные изменения. Кроме того, надо учитывать, что процесс коррозионного саморазворения при таянии интенсифицируется в большей степени, чем при той же температуре при промерзании [60].

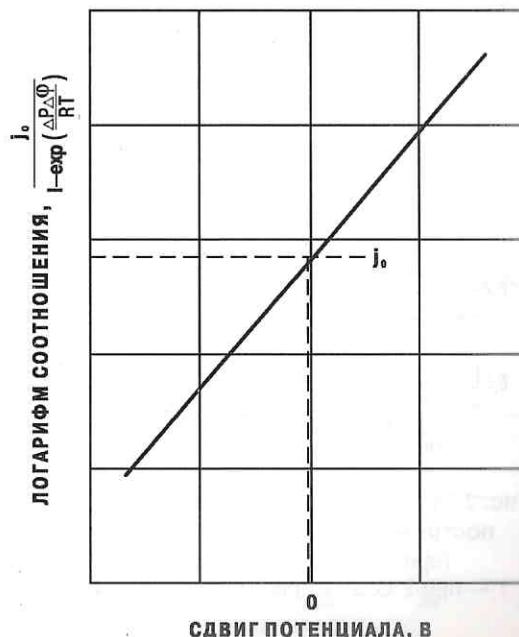


Рис. 2.33. Графическое определение тока обмена

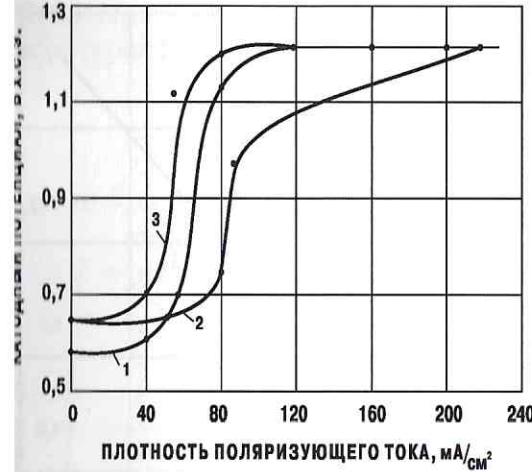


Рис. 2.34. Поляризационные зависимости, построенные по кривым заряжения (время поляризации 12 суток):

1 — при 2°C; 2 — при 20°C; 3 — при 40°C

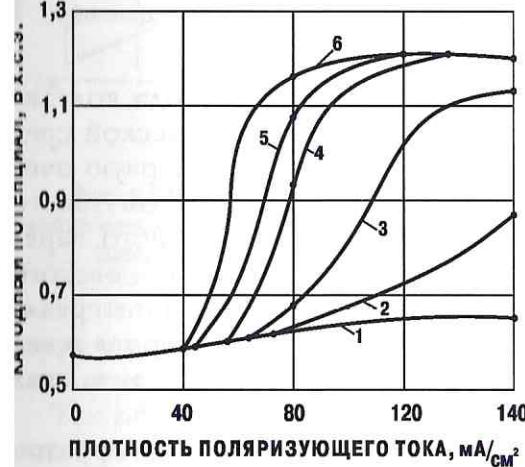


Рис. 2.35. Поляризационные зависимости, построенные по кривым заряжения при $t=2^{\circ}\text{C}$, время поляризации:

1 — 1 час; 2 — 1 сутки; 3 — 2 суток;
4 — 7 суток; 5 — 12 суток; 6 — более 20 суток

Рассмотрение изменения стационарного потенциала коррозии трубной стали при отрицательных температурах (при -5°C) представляет особый интерес.

На действующей системе газопроводов «Сияние Севера» участки газопровода, находящиеся в зоне температур от -2 до $+4^{\circ}\text{C}$, достигают по длине нескольких десятков километров.

Согласно лабораторным данным [33], при $t > -2^{\circ}\text{C}$ в грунтах находится еще значительное количество незамерзшей воды, содержащей большое количество солей, которая является сильным электролитом. Полученная зависимость потенциалов стали от температуры грунта, характерный вид которой представлен на рис. 2.37, четко прослеживается во всем исследованном интервале температур от $+20$ до -20°C и имеет характер гиперболической функции. Аналогичный, но более сглаженный характер имеет температурная зависимость потенциала коррозии трубной стали, полученная в промерзающем аэрируемом и деаэрируемом жидким электролите [87].

В практических условиях на участках трубопровода, расположенных во льдах или льдонасыщенных промерзающих грунтах с температурой не выше 0°C , квазистационарные потенциалы коррозии могут достигать $-0,55 \div -0,63$ В н. к. э. Это подтверждает возможность наличия коррозионной опасности, вызванной образованием гальванопар дифференциальных температур.

При протекании электрического тока между электродами процессы промерзания и оттаивания существенно влияют на поляризуемость как анода, так и катода и, следовательно, на величину тока гальванопары. Полученные

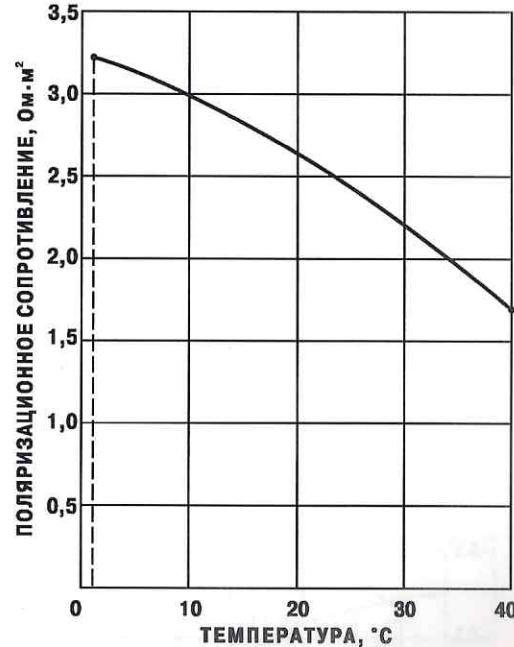


Рис. 2.36. Температурное изменение поляризационного сопротивления трубной стали при ее охлаждении

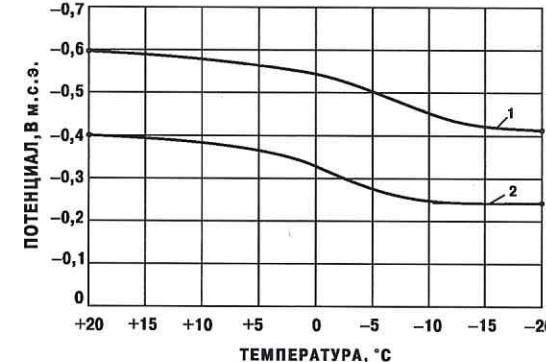


Рис. 2.37. Температурное изменение квазистационарного потенциала коррозии трубной стали в грунте:

1 — глина, 25% влажности;
2 — песок, 5% влажности

экспериментальные данные (рис. 2.39, 2.40) показывают, что при снижении температуры грунта от $+20$ до -4°C характер изменения поляризационного сопротивления обоих электродов одинаковый. Однако в интервале температур $\pm 4^{\circ}\text{C}$ имеет место резкое увеличение поляризационного сопротивления на катоде, которое происходит за счет совместного влияния температуры и поляризующего тока, так как в районе

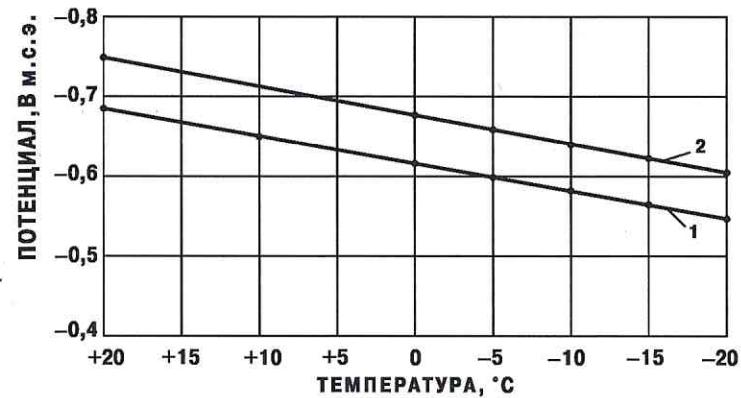


Рис. 2.38. Температурное изменение потенциала коррозии углеродистой стали во льду в жидком электролите:
1 — аэрированная среда; 2 — деаэрированная среда

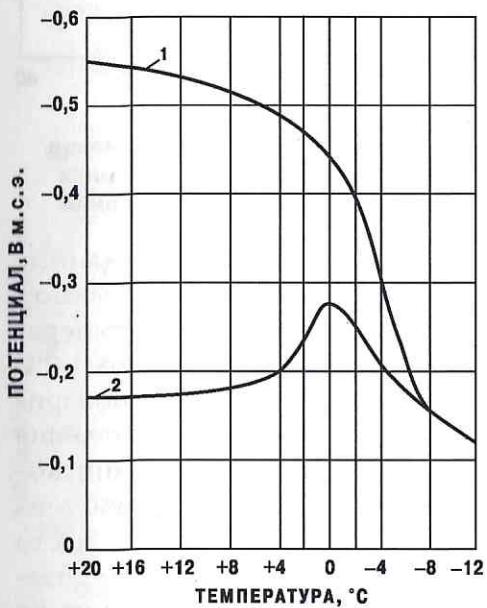


Рис. 2.39. Температурная поляризация коррозионной гальваниопары стали (песок, 5% влажности; глина, 25% влажности):
1 — анодная кривая; 2 — катодная кривая

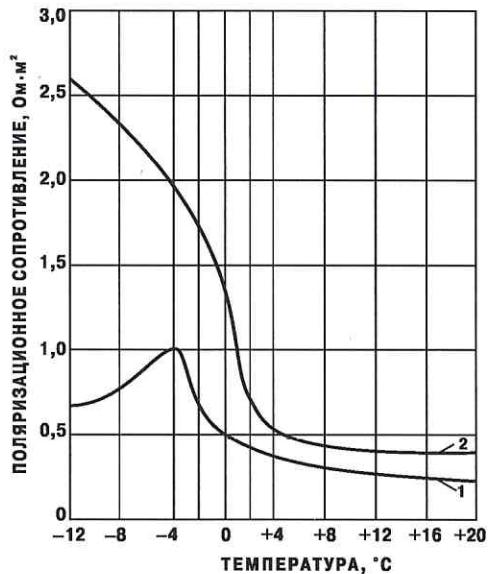


Рис. 2.40. Температурное изменение поляризационного сопротивления электродов коррозионной гальваниопары (условия, как для рис. 2.39):
1 — анодная кривая; 2 — катодная кривая

0°С происходит значительный рост тока гальваниопары. При температурах отрицательнее -4°С поляризационное сопротивление на аноде несколько снижается, вследствие чего происходит ускоренное выравнивание потенциала обоих электродов гальваниопары, которое практически наступает при температуре -8°С.

Как видно из рис. 2.41 и 2.42, в минерализованном грунте при температуре -8°С только начинает проявляться изменение характера анодной поляризуемости в то время, как в интервале температур от -2 до -10°С катодная поляризуемость продолжает монотонно возрастать в значительной степени.

Важную роль в температурной зависимости поляризуемости трубной стали играет воздухопроницаемость (или кислородосодержание) грунта. В деаэрированном промерзающем электролите анодная поляризуемость преобладает над катодной (рис. 2.43 и 2.44).

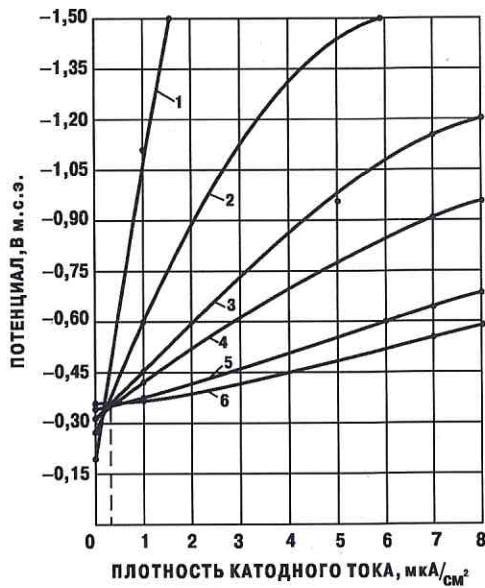


Рис. 2.41. Катодные поляризационные кривые стали в промерзающем минерализованном грунте:
1 — $t_2 = -10^{\circ}\text{C}$; 2 — $t_2 = -8^{\circ}\text{C}$; 3 — $t_2 = -2^{\circ}\text{C}$;
4 — $t_2 = -1^{\circ}\text{C}$; 5 — $t_2 = -0,1/-0,2^{\circ}\text{C}$;
6 — $t_2 = +0,1/+0,6^{\circ}\text{C}$

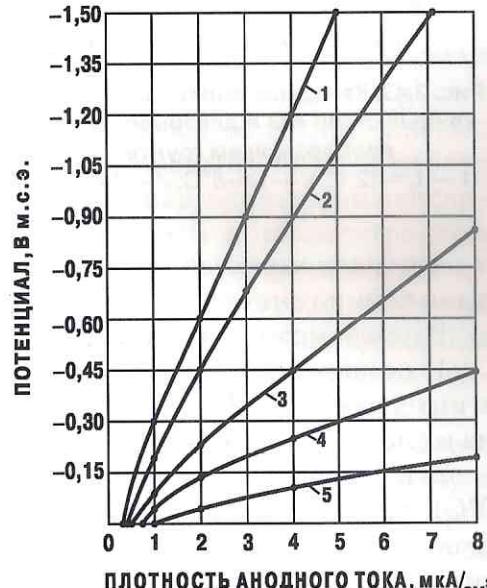


Рис. 2.42. Анодные поляризационные кривые стали в промерзающем минерализованном грунте:
1 — $t_2 = -8^{\circ}\text{C}$; 2 — $t_2 = -6^{\circ}\text{C}$; 3 — $t_2 = -2^{\circ}\text{C}$;
4 — $t_2 = -1^{\circ}\text{C}$; 5 — $t_2 = -0,1/-0,2^{\circ}\text{C}$

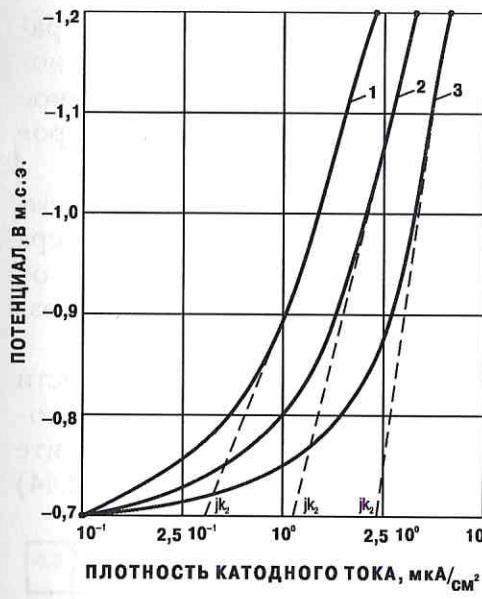


Рис. 2.43. Катодные поляризационные кривые стали 483 в деаэрированном промерзающем грунте:
1 — $t_2 = -12^\circ\text{C}$; 2 — $t_2 = -8^\circ\text{C}$; 3 — $t_2 = -3^\circ\text{C}$

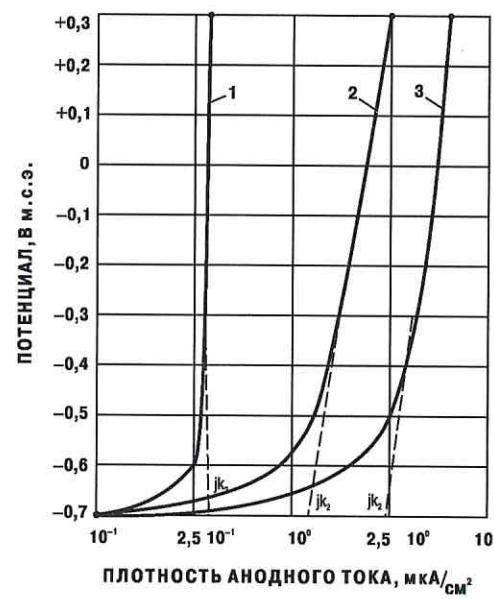


Рис. 2.44. Анодные поляризационные кривые стали 483 в деаэрированном промерзающем грунте:
1 — $t_2 = -12^\circ\text{C}$; 2 — $t_2 = -8^\circ\text{C}$; 3 — $t_2 = -3^\circ\text{C}$

и не меняет характер своего изменения, монотонно возрастая при понижении температуры до -12°C .

В целом можно констатировать следующее:

1) понижение температуры корродирующих стальных электродов в интервале от $+20$ до $+5^\circ\text{C}$ не оказывает существенного влияния на их поляризуемость;

2) в интервале температур $\pm 5^\circ\text{C}$ (за исключением области вблизи 0°C) происходит значительный рост поляризуемости трубной стали, в результате которого коррозионный процесс резко тормозится;

3) снижение температуры корродирующих электродов приводит к уменьшению абсолютной величины их квазистационарных потенциалов по гиперболически функциональной зависимости;

4) в интервале температур $\pm 0,5^\circ\text{C}$ имеет место значительное увеличение разброса квазистационарных потенциалов стали, вызванное

локальным началом процессов фазовых переходов в электролитической среде;

5) при температурах ниже -5°C поляризуемость стальных электродов настолько велика, что практически исключает возможность протекания коррозионных процессов в промерзшей электролитической среде.

Как показывает анализ почвенно-климатических характеристик районов прокладки и условий подземной коррозии северных и западносибирских трубопроводов, к числу основных коррозионно-контролирующих факторов относятся: окислительное влияние протонов воды и растворенного в ней кислорода; соотношение преобладающих долей влияния основных окислителей; термическое изменение pH приэлектродного слоя электролита; величина и сезонное изменение удельного сопротивления грунтов; химический состав, в первую очередь — жесткость, водного электролита и энергия его активации.

Для рассмотрения условий подземной коррозии трубной стали в грунтах Западной Сибири и северных районов страны с достаточной степенью точности можно применять методику анализа окисления железа в водном электролите, предложенную в работе В. В. Скорчелетти [43]. Согласно этой методике, основными окислителями железа являются кислород и водород, а в приэлектродном слое при коррозионном процессе происходит значительное изменение величины pH. Вблизи анодных участков на электроде, особенно в местах с затрудненным доступом кислорода (кавернах, щелях под отслоившимся покрытием и т. п.) происходит уменьшение pH и подкисление электролитической среды, отвечающее ускорению коррозионного разрушения стали. На катодных участках pH возрастает, что сдвигает равновесные потенциалы в отрицательную сторону и ослабляет влияние обоих окислителей, тормозя коррозионный процесс. Экспериментально было установлено, что при температуре 20°C плотность катодного тока 40 mA/cm^2 приводит к увеличению pH на 2 единицы на расстоянии 1 мм от поверхности электрода [43]. Такое изменение величины pH влечет за собой смещение квазивновесного потенциала корродирующей в грунте трубной стали. Поскольку при этом на первой стадии происходит образование мало-растворимого соединения Fe(OH)_2 значительная часть которого

осаждается на поверхности электрода, активность ионов Fe^{2+} определяется произведением растворимости L этого соединения, которое при 25°C равно $1,65 \cdot 10^{-15}$.

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{L}{\alpha_{\text{OH}^-}^2}. \quad (2.46)$$

Характеризуя коррозию стальных сооружений в водной среде, В. Рауш в числе основных обуславливающих ее скорость факторов также называет температуру и величину pH , функционально от нее зависящую [88]. Аналогичной точки зрения придерживается и Г. Штейнрат [80]. При условии наличия в воде бикарбонатных соединений В. Лангелье предложил метод расчета равновесного значения pH воды с учетом всех протекающих в рассматриваемой системе равновесных процессов [81]. В конечном виде им была получена следующая зависимость, учитывающая концентрацию в воде кальция $C_{\text{Ca}^{2+}}$ (моль/л) и бикарбонатных соединений $C_{\text{HCO}_3^-}$ (моль/л):

$$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}-\text{p}} = P_t - \lg C_{\text{Ca}^{2+}} - \lg C_{\text{HCO}_3^-}, \quad (2.47)$$

где: P_t — эмпирическая константа, функционально изменяющаяся в зависимости от температуры и солености воды согласно графикам рис. 2.45.

Меру коррозионной активности воды В. Лангелье предложил оценивать путем сравнения фактического значения pH воды с его равновесной величиной для конкретных температур и содержания солей. Для горячей воды с температурой более $40-50^\circ\text{C}$ граничным условием коррозионной устойчивости стали является совпадение этих величин pH . Условия, при которых равновесное значение pH воды превышает фактическое, характеризуются наличием опасности коррозионного разрушения стальных сооружений. При понижении температуры до $5-10^\circ\text{C}$ (холодная вода) граничное значение разности между равновесной и фактической величинами pH воды, характеризующее наличие коррозионной опасности для трубопроводов, повышается до 0,5, расширяя диапазон условий замедления коррозионных процессов.

Значимость влияния изменения фактического значения pH при электродного слоя электролита, в том числе при понижении его тем-

пературы, имеет универсальный характер. Подтверждением этому могут служить исследования Таллинского политехнического института и НИИ Сланцев [91]. В процессе этих исследований анализировали характер и механизм коррозионного влияния различных факторов на электроды из стали Ст3кп. Понижение степени карбонизации и охлаждение раствора вызывали существенное повышение его pH , что способствовало снижению скорости коррозии (плотности критического тока) и сужению области потенциалов активного растворения стали.

Важная роль температуры при оценке влияния различных факторов коррозионной опасности электролитической среды для находящихся в ней стальных сооружений отмечена и в работах Н. П. Жука [83-85]. В случаях, когда коррозионный процесс контролируется кинетикой протекания электродных реакций, определяющим фактором является температурная зависимость константы скорости электрохимической реакции. При условии постоянства коррозионного тока во времени его температурная зависимость имеет вид:

$$i \approx P_p e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (2.48)$$

где: P_p — постоянная коррозионного тока;
 Q — эффективная энергия активации коррозионного процесса.

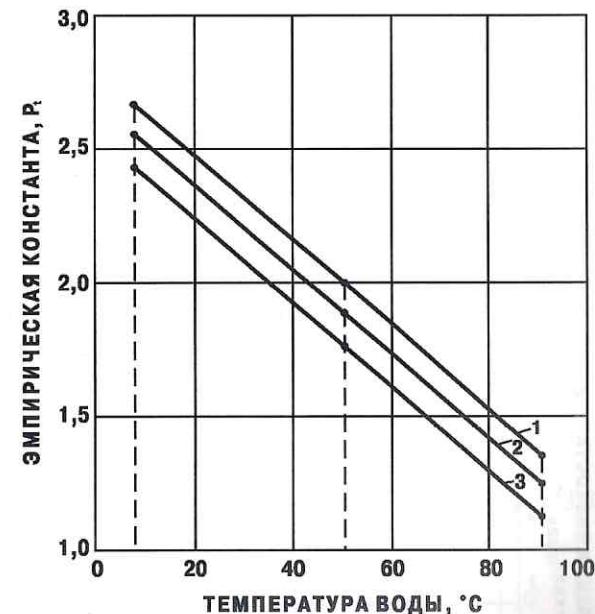


Рис. 2.45. Температурное изменение эмпирической константы P_t , определяющей равновесное значение pH воды:

1 — содержание солей 600 мг/л; 2 — содержание солей 300 мг/л; 3 — содержание солей 100 мг/л

Эффективная энергия активации коррозионного процесса при концентрационной поляризации, т. е. при диффузионном контроле, преобладающем в условиях почвенной коррозии подземных трубопроводов, эквивалентна энергии активации вязкого течения раствора. В разбавленных водных электролитах грунта в первом приближении ее можно приравнять энергии активации вязкости воды, температурная зависимость которой показана на рис. 2.46.

Рассматривая влияние коррозионной среды, в частности — грунта, на характер коррозионного разрушения при работе коррозионной гальванопары, В. В. Скорчелетти указывает [43], что при высоком удельном сопротивлении среды силовые линии тока коррозии

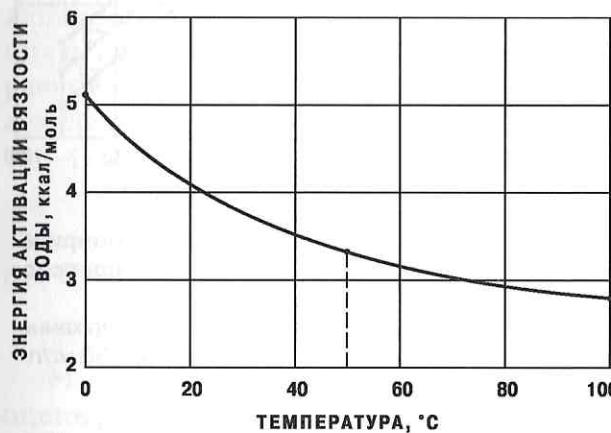


Рис. 2.46. Температурное изменение энергии активации вязкости воды

гальванопары распространяется на значительные расстояния, что снижает плотность тока на корродирующих участках стального электрода и вызывает равномерное разрушение поверхности трубной стали.

В Западной Сибири и северных районах страны изменение характера коррозионного разрушения подземных трубопроводов имеет сезонный характер: в зимнее время, при охлаждении грунта вокруг тела трубы, повышается интенсивность питтингообразования, а в летний период, с увеличением объема талого грунта, окружающего трубопровод, перераспределение электрических полей коррози-

онных токов способствует выравниванию интенсивности разрушения отдельных участков трубопровода. Многократное циклическое повторение такого чередования различных видов коррозионного разрушения с равномерным совпадением или несовпадением локальных анодных зон при каждом из циклов характеризуется снижением интегральной скорости подземной коррозии, экспоненциально затухающей во времени до установления стабильного равновесия.

Скорость коррозионного разрушения железа (или практически эквивалентно-трубной стали), а также степень его термодинамической устойчивости (степень катодной защиты) определяется соотношением его электродного потенциала и величины pH приэлектродного слоя коррозионного электролита, соответствующего этому потенциалу.

Детальное изучение функциональной зависимости $pH = f_1(j_k)$ в приэлектродном слое электролита и сопоставление ее с поляризованной кривой для железа выполнено в работах АКХ им. К. Д. Памфилова в 1976 г. [86]. Экспериментальным путем были замерены значения pH в приэлектродном слое электролита толщиной 100 мкм. Анализ результатов эксперимента показал, что график функции $\phi = \Phi(pH)$ по своему характеру подобен типичной поляризационной кривой железа (рис. 2.47). В соответствии с исследованием Энгелла и Форсхамера [96], была предложена зависимость для оценки значения pH

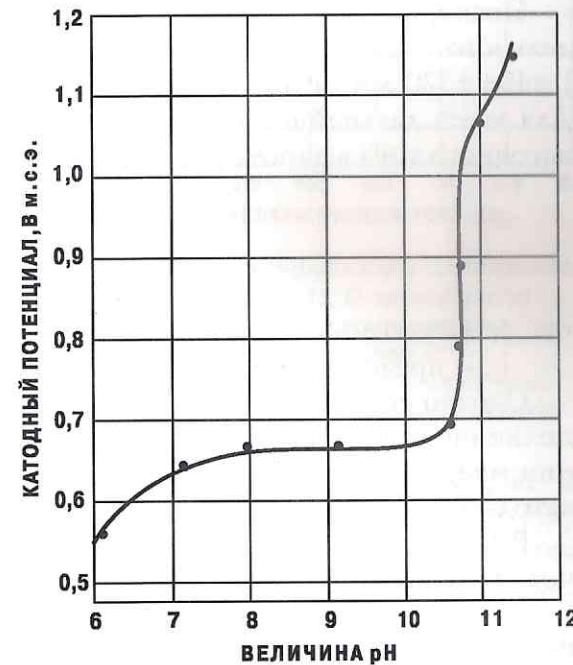


Рис. 2.47. Изменение pH приэлектродного слоя электролита при различных потенциалах стального электрода

насыщения, соответствующего условиям полного восстановления кислорода на катоде:

$$C_{OH} = 4 \left(\frac{K_{O_2}}{K_{ON}} \right)^{\frac{2}{3}} C_{O_2}, \quad (2.48)$$

где: C_{OH} — концентрация гидроксилов на поверхности электрода;

K_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода в электролите;

K_{ON} — коэффициент диффузии гидроксилов;

C_{O_2} — концентрация растворенного в электролите кислорода.

Для принятых в эксперименте условий: $C_{O_2} = 2,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $K_{O_2} = 1,98 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, $K_{ON} = 5,25 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, концентрация гидроксилов должна составлять при $t=20^{\circ}\text{C}$, согласно [134], $5,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует значению $\text{pH}=10,9$.

Экспериментально измеренное значение pH в области предельного диффузионного тока восстановления кислорода $j_g = 40 \div +320 \text{ mA/m}^2$ стабильно устанавливалось в интервале 10,5—10,9. Для учета дальнейшего увеличения pH при повышении плотности катодного тока в работе [95] была предложена зависимость:

$$C_{OH} = C_{OH} - \frac{j_k}{j_g}, \quad (2.50)$$

где: j_k — плотность катодного тока ($j_k \geq j_g$);

j_g — предельный диффузионный ток кислорода.

Однако совмещение графиков функций $\varphi=f(j_k)$ и $\varphi=\Phi(\text{pH})$, выполненное в рассматриваемой работе, не дает достаточной корреляции между осями координат для отсчета значений pH и плотности катодного тока.

В то же время, полученные в АКХ им. К. Д. Памфилова результаты подтверждают необходимость учета установления тройного равновесия между φ , j_k при определении критериев защиты и оценке степени защиты стальных электродов.

Дальнейшие исследования pH -функции приэлектродного слоя в различных условиях были продолжены во ВНИИСТ. В процессе этих исследований рассмотрели влияние на pH -функцию различного хи-

мического состава и исходного значения pH в объеме коррозионной электрохимической среды, а также ее температуры в диапазоне от 0 до $+60^{\circ}\text{C}$. Кроме того, с целью оценки точности выполненных измерений pH исследовали изменение интегрально оцениваемых величин от размеров и удаления измерительного электрода от поверхности стального электрода в пределах от 60 до 2000 мкм. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 2.48—2.52

Как видно из рис. 2.48 и 2.50, в нейтральных электролитах резко

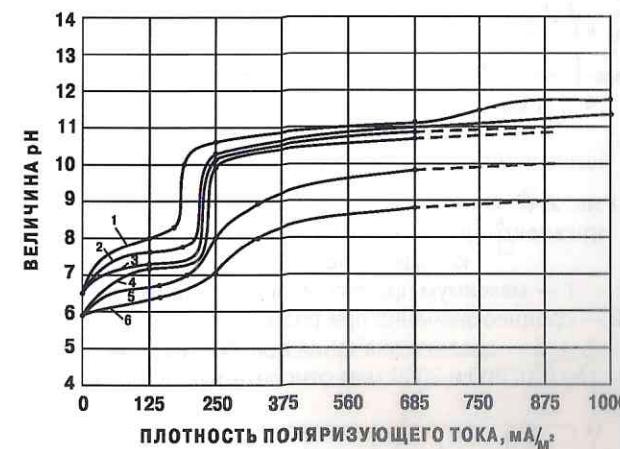


Рис. 2.48. Изменение pH -функции в слабокислом (1—4) и нейтральном (5, 6) электролитах при расширении зоны зондирования приэлектродного слоя δ:
1 — $\delta=60$ мкм; 2 — $\delta=100$ мкм; 3 — $\delta=500$ мкм;
4 — $\delta=2000$ мкм; 5 — $\delta=60$ мкм; 6 — $\delta=100$ мкм

рост концентрации гидроксил-ионов, ограничена в пределах до 100 мкм. Начало этого роста происходит в области предельного диффузионного тока. Дальнейшее увеличение плотности катодно-поляризующего тока в 2—3 раза также приводит к увеличению первоначального pH всего объема электролита на 2—3 единицы в приэлектродном слое толщиной до 500—2000 мкм. Однако при необходимости определения истинного значения pH в приэлектродном слое с целью расчета критериев защитных потенциалов измерения необходимо выполнять в зоне зондирования не более 100 мкм



Рис. 2.49. Относительные ошибки измерений pH приэлектродного слоя электролита в условиях катодной поляризации:

1 — максимум при различной толщине зоны;
2 — средние значения при различной толщине зоны;
3, 4, 5 — средние значения при, соответственно,
 $\delta=100, 500$ и 2000 мкм относительно $\delta=60$ мкм

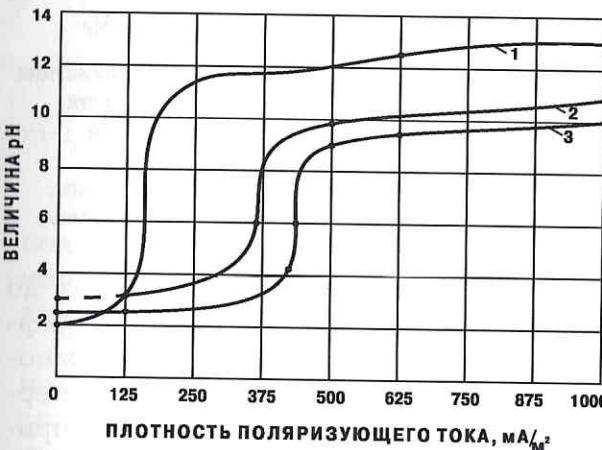


Рис. 2.50. Изменение pH-функции в различных электролитах ($\delta=100$ мкм):

1 — в $0,01\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{M NaCl}$; 2 — в $0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$;
3 — в грунте, увлажненном $3\% \text{NaCl} + 0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$

Только при этом условии относительная ошибка измерений будет достаточно мала, как это видно из рис. 2.49.

Изменение pH приэлектродного слоя электролита при катодной поляризации в значительной степени зависит и от температуры электролита (рис. 2.51, 2.52). Снижение ее с $+60$ до 0°C обуславливает необходимость двукратного повышения плотности поляризующего тока для достижения одинаковых значений pH приэлектродного слоя. В то же время при одинаковой плотности тока, например 625 mA/m^2 , величина pH может отличаться на 3–4 единицы для температур $0, +20$ и $+60^\circ\text{C}$. Снижение температуры электролита с $+60$ до 0°C позволяет достичь величины pH приэлектродного слоя электролита, соответствующей достижению не менее 80%-ной степени защиты, т. е. $\text{pH}=9,0–9,5$ при плотности тока в

2,5 раза меньшей, чем исходная.

Влияние pH приэлектродного слоя на степень катодной защиты трубной стали, т. е. на ее остаточную скорость коррозии, объясняется тем, что в процессе коррозии в приэлектродном слое первоначально нейтральные электролиты накапливаются труднорастворимые продукты коррозии железа, устанавливающие повышенное значение pH и тормозящие вследствие этого дальнейшее протекание процесса коррозии [97].

По данным работы [98] были рассчитаны равновесные значения установившегося pH, соответствующие торможению коррозионного растворения железа по 2-х и 3-валентной реакции при температурах $+18$ и $+25^\circ\text{C}$. Эти значения составили, соответственно, 9,3, 9,1, 5,2 и 4,8 единицы. Экспериментальные работы

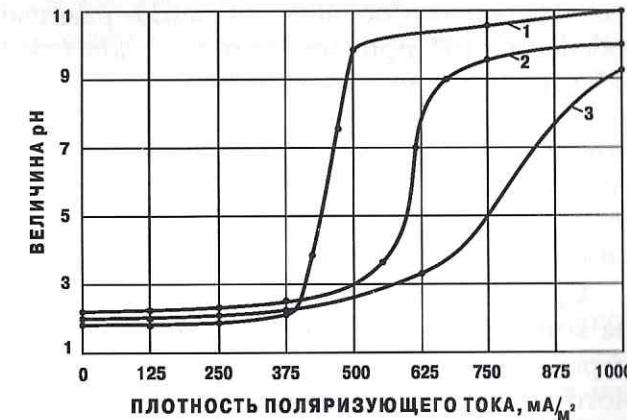


Рис. 2.51. Изменение pH-функции при различной температуре в грунте, увлажненном $3\% \text{NaCl} + 0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($\delta=100$ мкм):
1 — $t=0^\circ\text{C}$; 2 — $t=20^\circ\text{C}$; 3 — $t=60^\circ\text{C}$

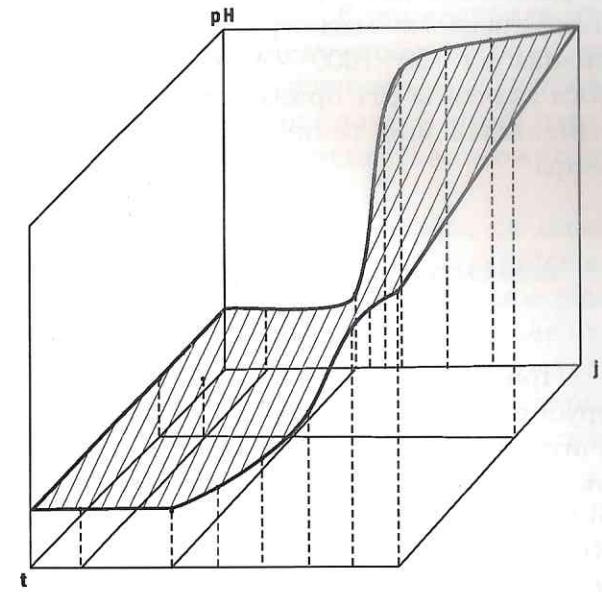


Рис. 2.52. Область изменения pH-функции при различной температуре грунта ($\delta=100$ мкм)

дают несколько большее значение равновесного значения установившегося pH приэлектродного слоя (≈ 10), что, очевидно, можно объяснить затруднением доступа кислорода к поляризованному электроду. Аналогичный расчет для двухвалентной реакции коррозионного растворения железа при температуре 0°C дает установившееся значение pH, равное 9,85 и отличающееся от экспериментально определенного ($\approx 10,5$) примерно на ту же величину, что и в диапазоне температур $+18 \div +25^{\circ}\text{C}$.

Сравнительная оценка степени влияния различных факторов на контроль процессов коррозии при низких и циклических знакопеременных температурах показывает, что для расчета необходимого критерия защитного потенциала при катодной поляризации стальных электродов необходимо учитывать действительное значение pH приэлектродного слоя электролита, соответствующее фактической температуре электрода. Действительные значения pH следует определять в приэлектродном слое толщиной не более 100 мкм, чтобы свести до минимума относительную ошибку измерений. В области реальных плотностей катодного тока на подземных стальных магистральных трубопроводах, соответствующих диапазону $100 \div 1000 \text{ mA/m}^2$, равновесное значение установившегося значения pH приэлектродного слоя электролитической среды изменяется при температуре $0 \div +30^{\circ}\text{C}$ в диапазоне $9,5 \div 11,5$ единицы.

2.3. Особенности характера коррозионных разрушений стальных канадских трубопроводов

При оценке возможной опасности коррозионного разрушения трубопроводов в северных районах Канады и на Аляске необходимо учитывать как внешнюю, так и внутреннюю коррозию. Если в обычных условиях степень опасности разрушения трубопровода под влиянием внутренней коррозии обычно невелика, то в районах Крайнего Севера даже небольшие коррозионные очаги могут стать причиной необратимой деформации стенки трубы. Причиной повышения опасности хрупкого разрушения трубопроводов в условиях Канады и Аляски является не только низкая температура окружающего воздуха

и грунта сама по себе, но и тот факт, что продолжительность действия такой температуры достигает нескольких месяцев. В этих условиях сроки возникновения усталостных разрушений значительно короче. Это особенно касается труб, которые хранят до укладки в стеллажах на открытом воздухе. На трубопроводе «Canol» было отмечено значительное число механических повреждений по причине излома вследствие охрупчивания стали. При этом очагами излома служили местные повреждения стенки трубопровода как механические, так и коррозионные.

В условиях низких температур, очевидно, имеет место скачкообразный переход от упругих деформаций к хрупкому разрушению. Нижним пределом возможного хрупкого разрушения является нагрузка 353 кгс/см². Однако стали высокой чистоты склонны к сохранению упругих деформаций до температуры -101°C . При этой температуре они еще сохраняют достаточную ударную стойкость. В конструкциях это свойство сталей высокой чистоты количественно меняется. Пределы температур, при которых сохраняется достаточная ударная стойкость, снижаются с увеличением диаметра трубопровода и с повышением возможности адсорбции водорода металлом стенки трубы. Последний фактор имеет особенно большое значение при транспортировании газа с повышенным содержанием сероводорода. В соответствии с фактическими прочностными параметрами труб в условиях Канады необходимо учитывать возможность охрупчивания стали при температуре до -60°C .

Практически все металлы и сплавы, в том числе и сталь, склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением в специфических условиях. При этом происходит локальное коррозионное разрушение вдоль плоскости, в которой приложено растягивающее напряжение, вызывающее разрыв. Механизм коррозионного растрескивания под напряжением еще не вполне понятен, однако экспериментально показано, что оно может быть замедлено путем применения катодной защиты или эффективного ингибитора коррозии. Этот факт подтверждает коррозионную основу явления растрескивания стальных конструкций под напряжением. Такое растрескивание наиболее часто наблюдаются в местах сварки или рядом со сварными швами. Коррозионное растрескивание под напряжением иногда развивается очень быстро. При этом, хотя общие коррозионные потери

металла невелики, последствия коррозии могут быть катастрофическими, так как она приводит к полному растрескиванию стенки трубопровода под влиянием суммарной концентрации напряжений в месте коррозионного очага. Суммарное напряжение складывается в основном из расчетного напряжения от влияния рабочего давления газа, неучитываемого напряжения, возникающего при сварке и монтаже трубопровода, и также неучитываемого напряжения, на которое влияет коррозионное растрескивание. В связи с тем, что последние две составляющие не поддаются учету для любой точки трубопровода, не представляется возможным оценить вероятность коррозионного растрескивания под напряжением для локальных участков трассы.

Внутренняя коррозия канадских трубопроводов является серьезной проблемой в случае транспортировки газа с повышенным содержанием сероводорода, двуокиси углерода и конденсата. К числу таких трубопроводов относятся магистрали фирмы «Westcoast Transmission», из северо-восточных районов Британской Колумбии в юго-западные районы Альберты (к Форту Нельсон) и Северо-Западные штаты США. Газ, транспортируемый по этим трубопроводам, содержит до 15% сероводорода. Хотя сернистое железо, образующееся в результате коррозионных процессов на поверхности стали в сероводородной среде, создает пленку на поверхности металла, эту пленку нельзя считать удовлетворительной защитой, замедляющей скорость коррозионной реакции.

Пленка сернистого железа не является устойчивой и легко поддается механическому или химическому разрушению, после чего скорость коррозионного разрушения стали резко возрастает. При этом коррозия может иметь равномерный или локальный (питтинговый) характер. Кроме того, в ряде случаев наблюдается образование водородных пузырей в теле металла и водородное растрескивание под напряжением.

При равномерной коррозии разрушению подвержена вся неизолированная поверхность стали, находящаяся в контакте с коррозионной средой. Равномерная коррозия не вызывает обычно серьезных разрушений, особенно при наличии защитных покрытий, или при электрохимической защите.

В случае локальной коррозии разрушение происходит питтингами, глубина которых значительно превосходит толщину равномерно прокорродированного за тот же период времени слоя стали. Питтинговая коррозия обычно проявляется на участках нарушения пленки сернистого железа, которые анодны по отношению к остальной поверхности.

Коррозионное разрушение стальных конструкций, особенно трубопроводов высокого давления, в ряде случаев значительно усугубляется под влиянием водородного растрескивания. В этих условиях происходит хрупкий излом стали под влиянием одновременного воздействия коррозионного разрушения и статического напряжения, меньшего, чем допустимое напряжение на разрыв. Водородное растрескивание под напряжением происходит в результате проникновения в стальное тело трубы атомарного водорода и объединения его в молекулы с образованием водородных пузырей. Образование пузырей водорода происходит обычно при наличии нарушения структуры стали в виде включений шлака, раковин, деформации кристаллической решетки. При этом необходимо наличие в электролите химических реагентов, замедляющих восстановление молекулярного водорода в электролитической среде, а также поддерживающих активное состояние поверхности стали. В сероводородной среде такую роль выполняет непосредственно сероводород, растворенный в жидкой фазе конденсата. При этом ряд существенных признаков показывает, что атомарный водород в стадии выделения адсорбируется напряженной поверхностью стали и, проникая вглубь, образует пузыри водорода в теле стенки трубы. Эти пузыри в сочетании с наличием неоднородности внутренней кристаллической структуры стали повышают ее ударную хрупкость и снижают допустимый предел прочности на разрыв.

Как показали проведенные исследования, в ряде районов Канады достаточно высокую опасность для трубопроводов представляют сульфатвосстанавливающие бактерии, встречающиеся на трассах трубопроводов в заметных количествах.

Коррозионное разрушение внешней поверхности подземных трубопроводов в большинстве районов Канады и на Аляске происходит по обычной схеме. Замедление коррозионных процессов имеет место лишь в двух случаях: при условии полного промерзания

грунта вокруг тела трубы и при недостатке кислорода (в условиях отсутствия других окислителей) в оттаявшем частично вокруг тела трубы грунте. В других условиях скорость коррозионных процессов на канадских трубопроводах в отсутствие электрохимической защиты сопоставима со скоростью коррозии стали в обычных условиях. Это объясняется тем, что большая часть трубопроводов находится круглогодично в талом грунте, так как температура транспортируемого продукта значительно выше 0°С.

2.4. Выводы

1. При подземной коррозии трубной стали в области низких, отрицательных и циклически знакопеременных температур установлена нелинейная зависимость между логарифмическим значением тока коррозии и обратной абсолютной температурой.

2. Для сохранения равновесных соотношений при установившейся квазистационарной скорости коррозионных решений в условиях понижения температуры в области отрицательных значений происходит облагораживание естественных потенциалов электродов, способствующее более устойчивому их состоянию, то есть торможение коррозионных процессов.

3. В условиях Западной Сибири и северных районов страны основным фактором, определяющим скорость подземной коррозии трубной стали, является величина pH приэлектродного слоя электролитической среды.

4. Понижение температуры стенки трубопровода до 0°С или до начала фазовых переходов в электролите усиливает поляризумость трубной стали на первой стадии окисления и тормозит образование продуктов коррозии на второй стадии этого процесса. При этом происходит преобладающее образование гамма-трехвалентного оксида железа вместо альфа-трехвалентного оксида, характерного для диапазона более высоких температур.

5. Наибольшие (более 60% общей величины) коррозионные разрушения происходят за первые 4–6 лет эксплуатации катодно не защищенного трубопровода, скорость свободной коррозии которого после этого периода стабилизируется на уровне 0,2–0,25 мм/год.

Средняя расчетная скорость коррозии за амортизационный срок службы трубопроводов в условиях Западной Сибири и северных районов страны составляет 0,35–0,45 мм/год.

6. Выбор оптимальных значений защитных потенциалов с учетом достигаемой степени защиты для обеспечения достаточного остаточного ресурса может быть осуществлен на основе тройной диаграммы равновесия потенциала, плотности тока и pH приэлектродного слоя электролита, составленной для реальной температуры транспортируемой субстанции на основе диаграммы Пурбэ.

7. При температурах ниже -5,0°С скорость свободной коррозии трубной стали в условиях естественных электролитических сред снижается до такой степени, что необходимость в специальной противокоррозионной защите подземных трубопроводов практически отпадает.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

КЛАССИФИКАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В РАЙОНАХ ВЕЧНОЙ МЕРЗЛОТЫ

Классификация условий применения электрохимической защиты от коррозии в районах многолетней мерзлоты предусматривает районирование территории Российской Федерации по принципу общности основных почвенно-климатических условий, которые необходимо учитывать при осуществлении защиты подземных сооружений от коррозии. Такая классификация необходима проектным организациям для обоснования расчета электрохимической защиты и особенностей ее осуществления на территории севера Европейской части России и всей территории Сибири. В заключение приводятся сводные таблицы почвенно-климатических и грунтовых характеристик классифицированных районов многолетней мерзлоты.

Многолетней мерзлотой называются земные недра, в течение десятилетий и более длительного времени непрерывно пребывающие в мерзлом состоянии, то есть содержащие лед в том или ином количестве. Многолетняя мерзлота является подземной разновидностью наземного оледенения. Характер и закономерности распределения льда являются наиболее существенными показателями, определяющими мерзлотно-структурное своеобразие и специфику мерзлых толщ.

Другими характеристиками многолетней мерзлоты являются мощность, температура, строение и т. д., то есть те факторы, которые обусловливают динамику процессов промерзания и оттаивания сезонноактивного слоя грунта, покрывающего в течение многих лет мерзлую толщу. Настоящее районирование и классификация вечной мерзлоты выполнены с учетом основных характеристик грунтов:

состава, влажности, удельного сопротивления, температуры, мощности сезоннооттаивающего слоя, скорости и сроков промерзания и оттаивания.

Всю территорию распространения многолетнемерзлых грунтов в пределах России можно разбить на шесть основных районов: Большеземельская тундра, Западная Сибирь, Средняя Сибирь, Забайкалье, Восточная Сибирь, Якутско-Алданский район.

Для Большеземельской тундры характерно наличие хорошо промерзающего кочковатого тундрового слоя. В сезонных процессах в грунте большую роль играет микрорельеф.

Основной особенностью Западной Сибири является почти повсеместное наличие торфяного слоя и заболоченных участков местности.

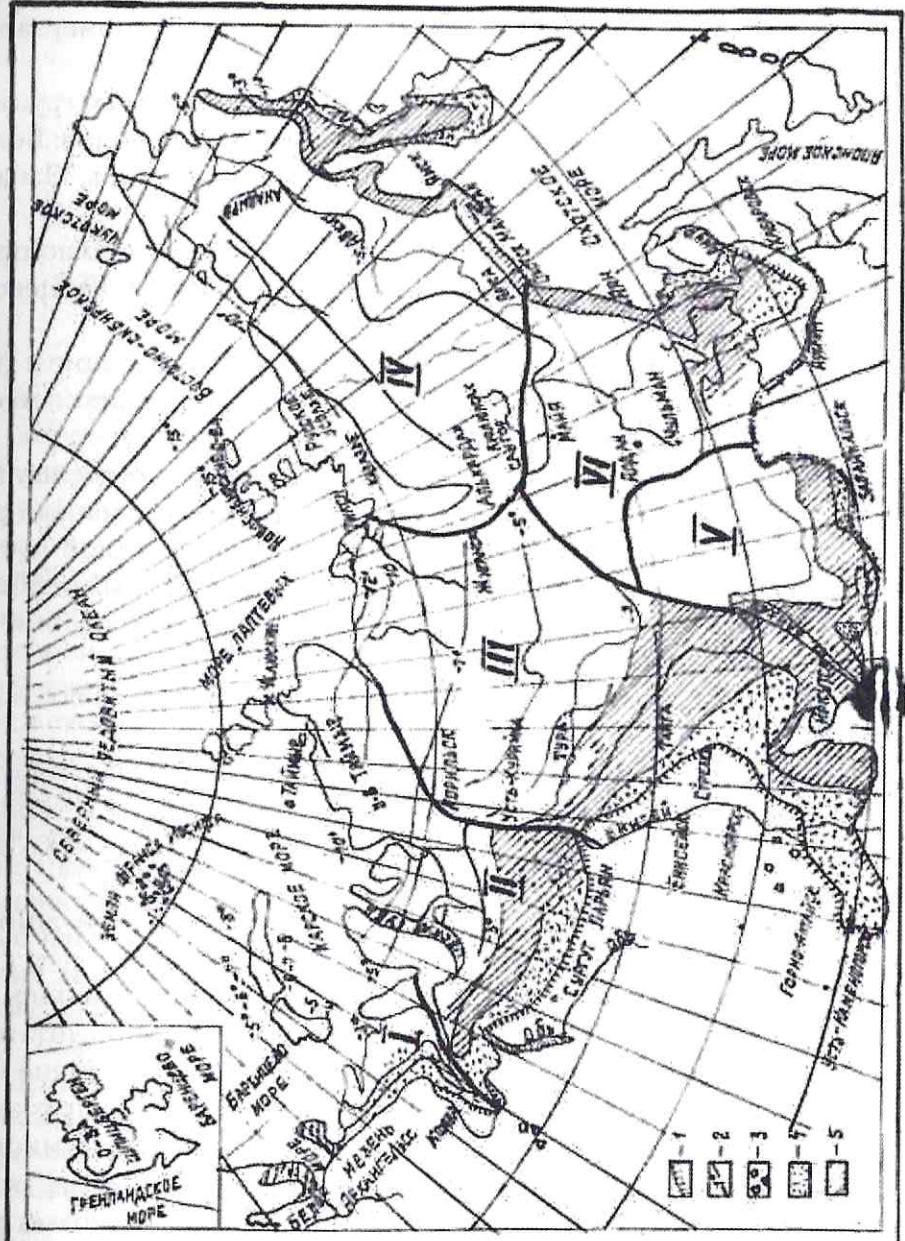
С точки зрения принятого классифицирования, наименее изучен горный район Средней Сибири, в котором резко пересеченный рельеф центральной части сочетается с болотами в восточной части. Для Средней Сибири характерно сочетание всех названных особенностей. Кроме того, ей присуща резкая аэробологическая и термическая континентальность.

Для Центрального и Восточного Забайкалья характерно большое испарение.

Восточная Сибирь отличается наиболее низкими температурами воздуха, наиболее мощным слоем многолетней мерзлоты и тонким слоем сезонноактивного грунта. В этом районе особенно ярко выражено промерзание сезонно-талого слоя двумя фронтами.

В Якутско-Алданском районе наиболее резко выражен континентальный климат.

Принятое в Классификации деление областей с определением их географических границ (рис. 3.1), безусловно, не должно считаться абсолютно точным и окончательно определенным. Дальнейшие исследования, а также обобщение результатов работ специальных экспедиций позволяют более точно определить районирование многолетней мерзлоты. Обобщенные почвенно-климатические характеристики, а также характеристики грунтов в районах многолетней мерзлоты приведены в заключительных таблицах 3.11 и 3.12.



3.1. Большеземельская тундра

Район Большеземельской тундры занимает всю территорию распространения многолетней мерзлоты в Европейской части России, Северный Урал, а также часть Западно-Сибирской низменности в междуречье Оби и Надыма. Ориентировочно его протяжение может быть ограничено 35–67° восточной долготы и 65–70° северной широты. Наиболее характерно условия этого района проявляются в области Воркуты и Салехарда.

Мерзлотная характеристика

Для Большеземельской тундры характерен почти сплошной мерзлый массив с максимальной мощностью от 130 м (Воркута, среднегодовая температура $-5,9^{\circ}\text{C}$) до 210 м (Хальмер — Ю, 60 км севернее Воркуты, среднегодовая температура воздуха $-6,95^{\circ}\text{C}$). Около 60–70% площади тундры занимают участки сливающейся мерзлоты, которые могут быть подразделены на три категории.

1. Торфянистые, пятнистые и частично ковровые тундры с интенсивным охлаждением грунтов занимают около 10% площади всей тундры. Среднегодовая температура на подошве слоя годовых температурных колебаний на этих участках изменяется от $-1,5$ до $-2,0^{\circ}\text{C}$.

2. Большая часть ковровой и слабокочковато-багульниковой тундры (около 20% площади тундры) имеет слабое охлаждение. Среднегодовая температура на подошве слоя годовых температурных колебаний составляет на этих участках $-1,0 \div -1,5^{\circ}\text{C}$.

3. Кочковато-ерниковая тундра, занимающая до 40% всей площади, имеет очень слабое охлаждение, которому соответствует средне-

Рис. 3.1. Карта распространения многолетней мерзлоты с изолиниями температуры грунтов у границы зоны нулевых годовых амплитуд:

1 — южная граница области распространения многолетнемерзлых грунтов; 2 — изотерма на глубине 10 м; 3 — отдельные пункты обнаруженных многолетнемерзлых грунтов; 4 — зона отдельных островов толщи вечномерзлых грунтов мощностью до 15 м; 5 — зона островного распределения многолетнемерзлых грунтов мощностью от 15 до 60 м; I — Большеземельская тундра; II — Западная Сибирь; III — Средняя Сибирь; IV — Восточная Сибирь; V — Якутско-Алданский район; VI — Забайкалье

годовая температура на подошве слоя годовых температурных колебаний в интервале от 0 до $-1,0^{\circ}\text{C}$.

Остальная площадь (около 30%), состоящая из участков с зарослями ивняка и прибрежных участков озер, рек и ручьев, занята несливающейся мерзлотой.

Участки сливающейся мерзлоты обычно не превышают по своим размерам 300×300 м и занимают положительные формы рельефа, в то время как участки несливающейся мерзлоты встречаются на отрицательных формах рельефа. Удельное сопротивление грунтов на участках несливающейся мерзлоты обычно не превышает 100 Ом·м, тогда как на участках сливающейся мерзлоты оно составляет не менее 200 Ом·м. Однако на границах таких участков встречаются небольшие зоны, в которых удельное сопротивление грунтов колеблется в пределах $100 \div 200$ Ом·м. Типичная картина распределения удельного сопротивления грунтов на правобережье р. Воркуты представлена на рис. 3.2.

Характеристика грунтов

Коренные породы в районе Большеземельской тундры лежат на глубине до 100 м и более. Грунтовый массив сложен в основном средними и тяжелыми темно-серыми суглинками с тонким слоем поверхностных аллювиальных отложений. Толщина слоя покровных суглинков составляет около 3 м, уменьшаясь на склонах до 1,5 м.

В поймах рек и на побережье грунтовый массив до 6,0 м сложен мерзлым тонкозернистым пылеватым песком. Межблочья имеют мощный слой торфа толщиной до 0,5 м.

Верхний горизонт покровных суглинков равномерного палевого или светло-коричневого цвета имеет очень однородный гранулометрический состав с преобладанием фракций чугунной пыли ($0,05-0,01$ мм) до 70%, с примесью тонкого песка около 10% и глинистой фракции ($0,002$ мм) — до 10%. Количество обломочного материала не превышает 5%. Переход к нижнему горизонту осуществляется весьма постепенно. Нижний горизонт отличается пестротой. Верхняя его часть отличается большим содержанием железа, чем нижняя. В нижнем горизонте увеличивается содержание полуразрушенного обломочного материала до 10%, а содержание фракции

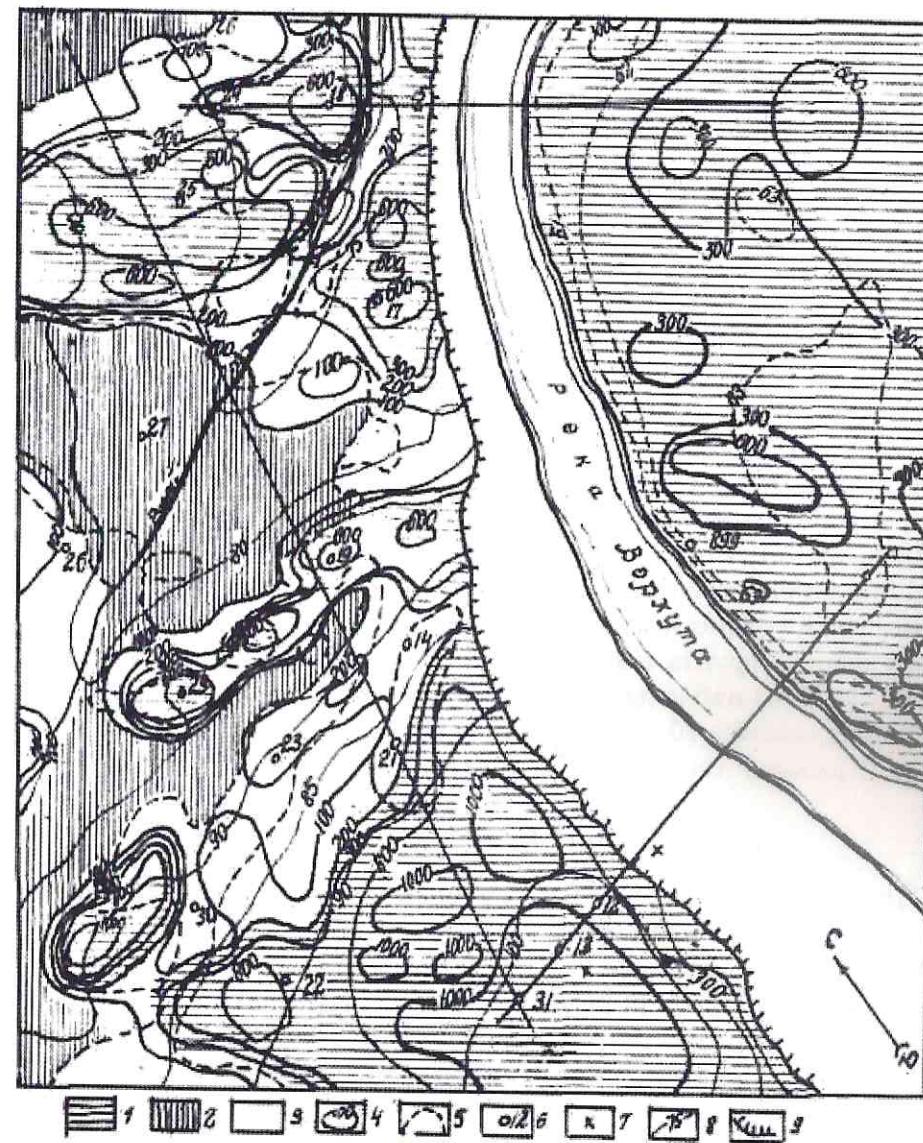


Рис. 3.2. Схема участка в районе шахты № 16:

- 1 — участки сливающейся мерзлоты; 2 — участки несливающейся мерзлоты;
 3 — участки неопределенные; 4 — изоомы; 5 — границы кустарника; 6 — скважины
 и их номера; 7 — места измерения в шахтной выработке; 8 — горизонтали поверх-
 ности; 9 — обрывы

чугунной пыли снижается до 55%. Переход к подстилающим коренным породам по составу происходит очень постепенно в результате увеличения включений обломочного материала и уменьшения степени его разрушения.

Анализы водных вытяжек из серых валунных суглинков, рН которых 7,1 и гигроскопическая влажность 2,8%, свидетельствуют о наличии в грунтах бикарбонатов (HCO_3^- — 12,8 мг/экв), хлоридов (Cl^- — 3,1 мг/100 г; 0,09 мг/экв) и сульфитов (SO_4^{2-} — 2,3 мг/100 г; 0,05 мг/экв). Средняя относительная влажность грунтов высокая. Она колеблется от 20% (в песках) до 25—40% (в суглинках).

В верхних горизонтах покровных суглинков высокий градиент влажности. Это приводит в летнее время к образованию трещин усыхания глубиной 0,5÷0,8 м, в результате чего в покровных суглинках улучшается аэрация и увеличивается степень окисления. В верхних горизонтах имеются включения железа в окисном состоянии красного цвета, а в нижних — включения железа в закисном состоянии синеватого цвета.

Высокий градиент влажности приводит также к неравномерному промерзанию грунта в зимнее время. Максимальная льдонасыщенность (до 30%) наблюдается в первых 5—6 м. Затем она сокращается до 20% на глубине 10—15 м и даже до 5—10% — в более низких горизонтах с влажностью 10—15%.

Динамика промерзания и оттаивания

Процессы промерзания и оттаивания и активного слоя грунта определяются сезонными изменениями температур воздуха, мощностью снежного покрова и рядом других факторов. В районе Воркуты среднегодовая температура на поверхности грунта составляет $0,6 \div 0,65^\circ\text{C}$, а на глубине 0,2 м в районе Салехарда — $-0,85 \div -0,9^\circ\text{C}$.

В суглинках без примесей песчаных, гравийных и галечных включений оттаивание происходит равномерно. Если же они подстилаются супесью или суглинком с большим количеством обломочных пород (особенно на глубине 0,3 м), скорость оттаивания в подстилающем слое может резко возрасти. Сильно влажные (льдонасыщенные) горизонты замедляют оттаивание и уменьшают максимальную его глубину.

Снижение скорости оттаивания может наблюдаться в середине августа. Это бывает вызвано весьма высокой влажностью оттаявшей толщи — до 25%. В среднем глубина оттаивания составляет около 1,5 м. Даже под слоем торфа мощностью до 0,20 м происходит оттаивание на 1 м. Пески обычно оттаивают до 2,3 м, а суглинки — до 1,5 м.

Существует прямая зависимость верхнего контура вечной мерзлоты от микрорельефа. На сильно заболоченных днищах кровля вечной мерзлоты вскрывается на глубине 15—20 м, а на торфяниках — на глубине 0,5—1,0 м. При этом зимой на торфяниках всегда происходит слияние многолетней и сезонной мерзлоты. На холмах промерзание происходит неравномерно. На вершинах под минеральными блоками верхняя граница многолетней мерзлоты находится на глубине 3—6 м. Далее при понижении на склонах она опускается до 5—7 м, а в лощинах — до 8—10 м. Верхняя граница сезонного изменения состояния грунта колеблется в течение года и определяется средней скоростью оттаивания, зависящей от форм микрорельефа. На рис. 3.3 приведены данные о средней скорости и глубине оттаивания в течение времени.

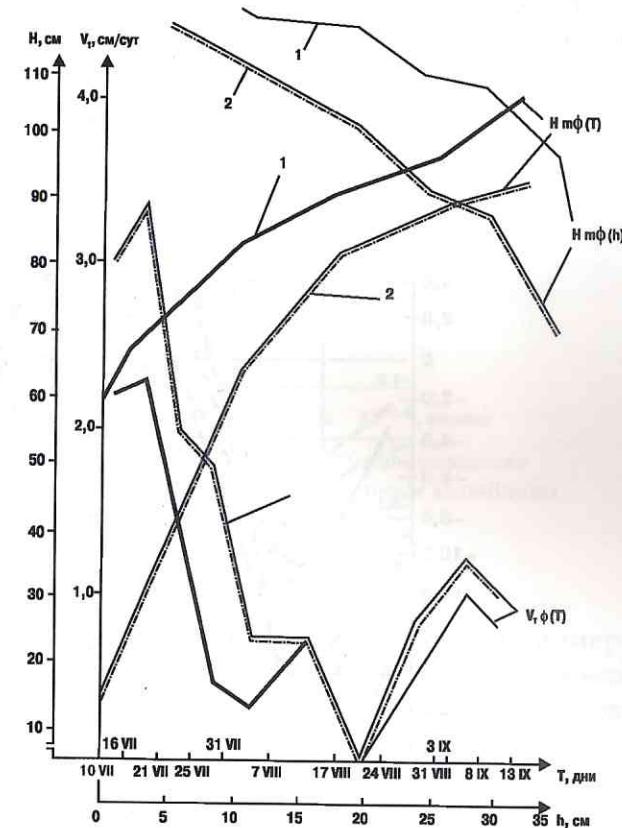


Рис. 3.3. Зависимость глубины (H) и скорости (V_t) оттаивания в течение времени (T) от форм микрорельефа, а также глубины оттаивания (H) от превышения кочек над пятнами (h):
1 — пятно; 2 — кочка

бине оттаивания для кочек и пятен, а также данные о зависимости глубины оттаивания от превышения кочек над пятнами. Влияние микрорельефа на глубину оттаивания весьма существенно. Под бордюрами пятен (канавками) в августе максимальное оттаивание может быть больше на 20—40 см, чем в центре пятна, несмотря на то, что бордюры имеют более мощный моховой покров.

Физическое состояние грунтов на каждый момент времени можно определить по температуре. На рис. 3.4.1, 3.4.2 приведены возможные колебания температуры по глубине поверхностного слоя грунта за годичный цикл промерзания и оттаивания.

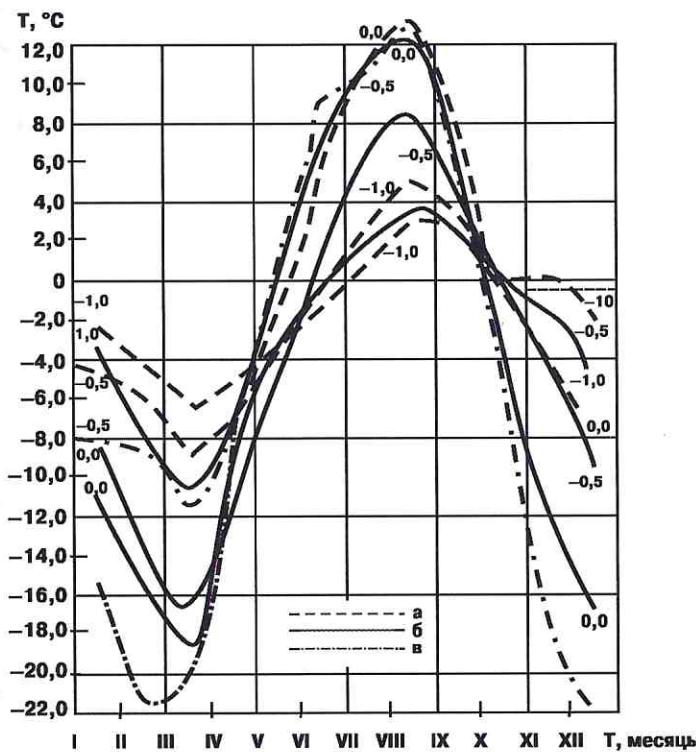


Рис. 3.4.1. Изменение среднемесячных температур в скважинах до глубины 1 м на участке сливающейся мерзлоты
(цифры на кривых обозначают глубину в метрах):
а — скважина ЮП-1; б — скважина ЮП-2;
в — среднемесячная температура воздуха

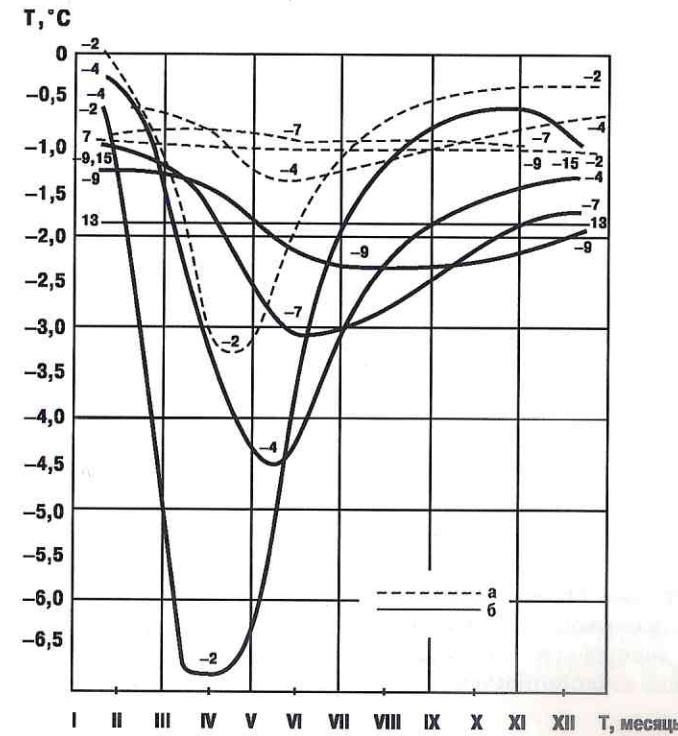


Рис. 3.4.2. Изменение среднемесячных температур в скважинах с глубины 1 м до подошвы слоя годовых температурных колебаний на участке сливающейся мерзлоты
(цифры на кривых обозначают глубину в метрах):
а — скважина ЮП-1; б — скважина ЮП-2

Снеговой покров также оказывает влияние на процессы промерзания и оттаивания в грунтах. Анализ данных снегомерной съемки показал, что граница участков сливающейся и несливающейся мерзлоты лежит между изогипсами снегового покрова мощностью 0,6—0,7 м. Эти же данные могут быть использованы для выделения площадей на участках сливающейся мерзлоты, имеющих различную степень охлаждения. Наиболее сильно охлаждаются участки, имеющие снеговой покров мощностью не более 0,2 м. На каждые 10 см увеличения высоты снегового покрова среднегодовая температура на глубине 6 м повышается на 0,3—0,4°C. Ход промерзания грунта на площадках с различным покровом приведен на рис. 3.5.1, 3.5.2.

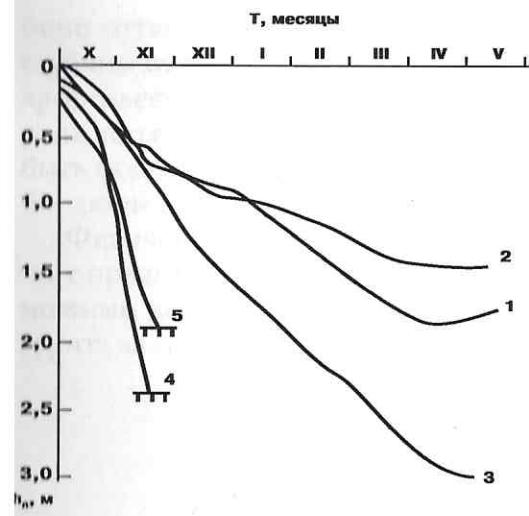


Рис. 3.5.1. Ход промерзания суглинистого грунта на Воркутинском опытном участке:
1, 2 — естественные площадки; 3 — площадка с глубоким дренажом; 4 — оголенная площадка; 5 — забеленная площадка; ттт — верхняя граница многолетнемерзлых грунтов

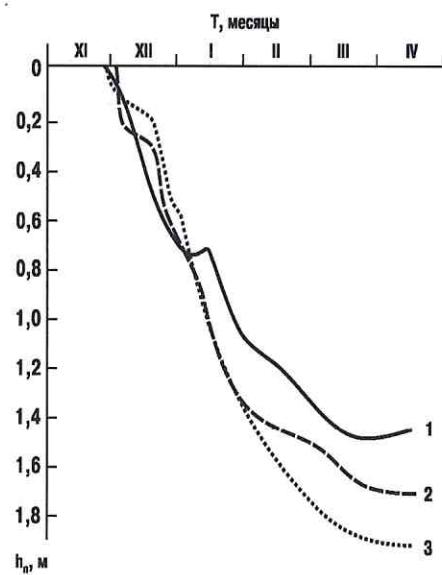


Рис. 3.5.2. Ход промерзания суглинистого грунта:
1, 2 — под слоем асфальта;
3 — под слоем бетона

Типичная климатическая характеристика района Большеземельской тундры (г. Воркута) приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Климатическая характеристика Воркутинского района

Климатическая характеристика	Средние данные за годы					Средние много-летние
	1957/58	1958/59	1959/60	1960/61	1957—1961	
Температура воздуха, °С:						
среднегодовая	-8,6	-5,5	-7,9	-4,5	-6,6	-5,7
средняя за холодный сезон (октябрь — май)	-15,8	-12,8	-15,4	-11,4	-13,8	-12,6
средняя за теплый сезон (июнь — сентябрь)	5,8	9,1	7,2	9,3	7,8	8,1
Солнечная радиация, ккал/см ² /год	—	55	61	64	60	—
Высота снежного покрова, см	70	57	78	97	75	47

3.2. Западная Сибирь и Ямало-Таймырский район

Западная Сибирь и Ямало-Таймырский район занимают всю северную часть Западно-Сибирской низменности, а также полуостров Ямал и Таймыр. Эта территория расположена в пределах Обско-Енисейской провинции крупнобугристых торфяников. Северная граница крупнобугристых торфяников проходит на Оби несколько южнее Полярного круга (устье р. Полуй), а на Енисее достигает 68°30' северной широты. Такие торфяники широко распространены также в равнинной части территории, примыкающей к долине р. Хантайки, и в самой долине к западу от Хантайского озера. Южная граница их совпадает с южной границей распространения многолетней мерзлоты: линия от Березово на Оби до устья Подкаменной Тунгуски на Енисее. Ориентировочно протяжение этого района может быть ограничено 67—115° восточной долготы и 63—67° северной широты. Эти координаты указаны с учетом полуострова Таймыр, который в связи со своими почвенно-климатическими тундровыми условиями является переходной, в коррозионном отношении, областью между торфяными болотами Западной Сибири и кочковатой тундрой Большеземельского района.

Мерзлотная характеристика

Почвенно-климатические условия Западной Сибири обусловили сильное колебание верхней границы залегания многолетнемерзлых пород, а также мощности самого слоя вечной мерзлоты. Характерными в этом отношении являются бассейн рек Богулки и Лялина, в котором преобладает сплошной слой многолетней мерзлоты (занимает 60—70% всей площади) и долины рек Обь, Северная Сосьва и Казым, в которых встречаются отдельные острова мерзлого грунта. Переходные условия распространения многолетнемерзлых пород возникают под болотами, особенно покрытыми небольшим слоем воды. В этих местах многолетняя мерзлота залегает очень глубоко или исчезает совсем. Например, в заболоченных понижениях Полуйско-Надымского междуречья распространена несливающаяся мерзлота. Мощность слоя многолетней мерзлоты в Обско-Тазовском междуречье колеблется от 20—35 до 280 м

при среднегодовой температуре грунта $-1 \div -4^{\circ}\text{C}$. При этом среднегодовая температура на подошве слоя сезонного промерзания составляет $-0,2^{\circ}\text{C}$.

Характеристика грунтов

Характерной особенностью Западной Сибири является обилие болот в отрицательных формах рельефа с постоянным (или иногда сезонным) покровным слоем воды толщиной до 50 см.

Грунты сложены из торфяников с подстилающей минеральной породой и сильно льдонасыщены. Подстилающий слой составляют в большинстве случаев зеленовато-серые суглинки. Толщина слоя торфяников колеблется от 0,5 до 6 м и в среднем составляет 1–1,2 м. Обычно этот слой бывает наполовину мерзлый. Сильный лед появляется на глубине 0,8–0,95 м.

В Полуйско-Надымском междуречье преобладают плоскобугристые торфяники. Они образуют бугры диаметром 15–25 м и высотой до 2–5 м, расположенные в шахматном порядке. Весьма четко грунтовые условия этого типа представлены в районе Игарки: тяжелые и средние пылеватые суглинки. Средняя влажность талых грунтов в сезоннопромерзающем слое составляет 46%, достигая в верхнем слое глубиной 0,5 м в конце зимы 60–80%. При этом среднегодовая температура на поверхности равна $+1^{\circ}\text{C}$, а максимум амплитуды среднемесячной температуры равен -10°C .

В долинах рек верхний слой составляют песчаные отложения, которые покрывают нерасчлененную супесчано-суглинистую толщу аллювиальных и аллювиально-озерных отложений толщиной обычно 3–4 м, хотя в отдельных случаях эта величина может достигать 10 м.

Весьма характерным для этих условий является вертикальный разрез торфяного бугра высотой до 9 м в долине р. Хантайки. Верхний слой до отметки $-1,8$ м (от уровня вершины бугра) составляет темно-коричневый торф, мерзлый уже на глубине 0,4 м. Объемная льдонасыщенность всего слоя составляет 80–90%, так как на глубине 1 м залегает сплошная ледяная жила. Между отметками $-1,8$ и $-5,8$ м залегает тонкозернистый пылеватый песок серого цвета с включениями гальки и гравия. Лед встречается в виде отдельных кристаллических

гнезд. Объемная льдонасыщенность составляет 15–50%. Тяжелый серый суглинок, пылеватый и льдонасыщенный, составляет мощный слой, нижняя граница которого лежит на отметке -16 – -2 м. Объемная льдонасыщенность этого слоя возрастает до 15–50% (весовая льдонасыщенность 44%). Наконец, до глубины 19,5 м залегает ленточная серая глина с объемной льдонасыщенностью 64% (весовая льдонасыщенность 37%). Общая характеристика вечномерзлых грунтов представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Характеристика многолетнемерзлых грунтов в районе Игарки

Грунт	$t^{\circ}\text{C}$	Удельное сопротивление, Ом·м	Предельное содержание незамерзшей влаги, %	Коэффициент льдонасыщенности
Ленточные глины, тяжелые суглинки с тонкими прослойками льда линзовидной формы толщиной до 3 см	-0,3	20–100	25,5–35,9	0,03–0,35
	-1,0	130–170	22,4	0,50
Ленточные глины с преобладанием пылеватой фракции с линзами и прослойками льда толщиной до 2 мм	-0,2	135	32,2	0,19–0,33
	-0,4	150–200	—	—
	-1,2	230	19,0	0,56

Динамика промерзания и оттаивания

Процессы промерзания и оттаивания активного слоя грунта также во многом обусловлены особенностями рельефа Западной Сибири. К середине июля на болотах с покровным слоем воды сезоннопромерзающий слой оттаивает полностью, тогда как при отсутствии этого слоя за все лето оттаивает лишь до 0,6 м.

В долине р. Ярудей, в низовьях р. Надым уже в конце июня (но не позднее середины июля) происходит полное оттаивание сезоннопромерзающего слоя на болотах с покровным слоем воды (рис. 3.6). Оттаявший слой на болотах без покровного слоя воды к 10–11 июля более чем вдвое меньше, нежели на болотах с покровным слоем.

В долине р. Хантайки сезоннопромерзающий слой мощностью 0,5 м полностью оттаивает к концу июля.

В районе Игарки оттаивание активного слоя грунта мощностью от 0,3 до 1,0 м заканчивается на болотах с покровным слоем воды

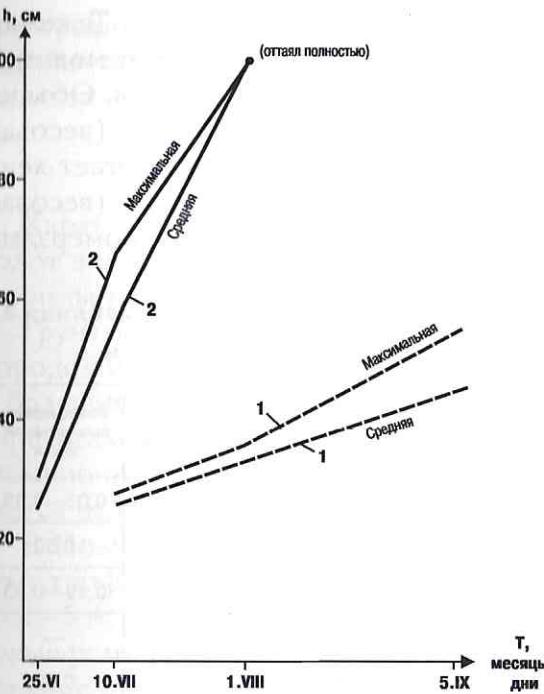


Рис. 3.6. Влияние воды на динамику оттаивания на болотах (р. Надым):

1 — без воды на поверхности; 2 — с водой

ной залегания нижней границы многолетней мерзлоты позволяет судить о характере распространения мерзлого слоя. Если ширина болота превышает толщину слоя многолетнемерзлых пород, то в этом районе может произойти полное исчезновение многолетней мерзлоты.

Можно выделить три основных фактора, оказывающих наиболее существенное влияние на процессы промерзания и оттаивания:

- небольшой слой воды хорошо пропускает коротковолновую солнечную радиацию и малопроницаем для длинноволнового излучения грунта;
- от водной поверхности отражается в среднем около 10%, а от грунта — около 20% солнечной радиации;
- теплопроводность грунтов обводненных болот больше, чем сфагнового ковра, особенно летом.

к середине июля. На болотах без покровного слоя воды в этом районе за все лето грунт оттаивает лишь на 0,6 м и глубина промерзания болот не превышает 0,5—0,6 м.

Покровный слой грунта также оказывает заметное влияние на процессы промерзания и оттаивания. Если на торфяниках талый слой составляет 0,2—0,3 м, то в песчаниках он возрастает до 2,0 м.

Моховой покров тормозит процесс оттаивания. Так, в бассейне р. Вогулки участки без мха оттаивают на 0,9 м, а с мхом — на 0,7 м.

Соотношение между размерами болот и глубиной залегания нижней границы многолетней мерзлоты позволяет судить о характере распространения мерзлого слоя. Если ширина болота превышает толщину слоя многолетнемерзлых пород, то в этом районе может произойти полное исчезновение многолетней мерзлоты.

Микрорельеф местности с учетом аэрологических условий приводит к нарушению равномерности промерзания и оттаивания при прочих равных условиях. Господствующие зимой юго-восточные ветры сдувают снежевой покров с торфяников. На северных, северо-западных склонах и юго-восточных основаниях бугров снег держится на месяц дольше. В связи с этим на указанных участках глубина промерзания меньше, однако скорость оттаивания также снижается и сам процесс протекает дольше.

3.3. Средняя Сибирь

Средняя Сибирь расположена на территории Среднесибирского плоскогорья в междуречье Енисея и Лены. Этот район наименее изучен, особенно в центральной части. По некоторым данным, почвенно-аэрологические условия Средней Сибири и прилежащих к ней районов сходны. Поэтому этот район можно характеризовать по результатам наблюдений в северной части Витимо-Патомского нагорья. Ориентировочно границы этого района находятся между 90 и 125° восточной долготы и 55 и 73° северной широты.

Мерзлотная характеристика

Рельеф северной части Витимо-Патомского нагорья низкогорный, с превышением вершин гольцов над днищами долин от 300—400 до 600—800 м. В пределах этого района широко распространены полигональные грунтовые и ледяные жили. Растущие ледяные жили имеют «голову» выпуклой формы, находящуюся выше, чем поверхность мерзлой толщи внутри полигонов. Такие жили служат подушкой сезонно-талого слоя или отделены от нее небольшим (не более 0,1—0,15 м) слоем мерзлого грунта. Для мерзлых грунтов в этой области характерна высокая льдонасыщенность с линзовидной горизонтальнослоистой текстурой. Поверхность многолетнемерзлых пород в пределах полигональных блоков выше, чем над килами льда, поэтому понижения над последними обводнены, а в центре полигонов вода в слое сезонного оттаивания отсутствует.

Средняя Сибирь относится к районам сплошного распространения многолетнемерзлых горных пород. Талики встречаются только

над постоянными водотоками, не промерзающими зимой. Мощность мерзлых толщ изменяется в пределах низких элементов рельефа от 10–15 до 50–60 м и более, достигая на склонах гольцов и их вершинах более 100 м. Температура пород у подошвы слоя сезонных колебаний изменяется в пределах $-3 \div -5^{\circ}\text{C}$. Среднегодовая температура воздуха равна $-6,1^{\circ}\text{C}$, среднемесячная амплитуда колебаний температур $-44,4^{\circ}\text{C}$. Большая часть (до 70%) осадков, составляющих 300–400 мм в год, выпадает в виде дождя. Высота снежного покрова в пределах днищ долин достигает в среднем 0,2–0,3 м.

Характеристика грунтов

Породы, составляющие верхние слои грунта, относятся к элювиальным, болотным и делювиальным отложениям. Они представлены различными диалогическими разновидностями: торгом, супесью, щебенистыми песками с галькой и гравием, гравийно-галечными отложениями с крупнозернистым песком. Все эти отложения, кроме последних, вмещают и грунтовые жилы, в том числе находящиеся над ледяными. Все вмещающие породы значительно оторфованы. Это увеличивает их водоудерживающую способность, особенно в песках, и способствует высокой влажности талых и льдонасыщенных мерзлых пород. При этом влажность пород, слагающих грунтовую часть жильных образований, всегда выше, чем во вмещающих породах, если они не состоят из торфа. Типичные объемные влажности пород в сезонно-талом слое представлены в таблице 3.3. Влажность в сезоннооттаивающем слое на момент начала промерзания всегда меньше, чем льдонасыщенность пород в вечномерзлой толще.

Таблица 3.3

Типичные объемные влажности пород сезонно-talого слоя (Витимо-Патомское нагорье)

Грунт	Влажность, %
Оторфованные пески	20÷45 (в среднем около 30)
Оторфованные супеси	30÷50 (в среднем около 45)
Щебенистые пылеватые супеси	Около 30
Торф с различной степенью минерализации	40÷80 (иногда и более)

По характеру полигонального рельефа можно выделить три основные зоны.

Первая зона покрыта делювиальным слоем мощностью от 8 до 14 м. В этой зоне преобладают небольшие болота с мохово-травяными кочками высотой 20–30 см. С поверхности залегает слой торфа толщиной 0,4–0,5 м, подстилаемый серыми оторфованными щебенистыми (до 30–50% объема минеральной породы) супесями. Супеси в сезонно-талом слое водонасыщены и находятся в плавунном состоянии.

В многолетнемерзлом слое супеси имеют очень высокую (до 50–70%) льдонасыщенность.

Вторая зона непосредственно примыкает к периферии делювиальных участков. Здесь очень четко представлены полигоны, разделенные канавками шириной до 1–2 м и глубиной 0,3–1,1 м. Поверхностный слой до глубины 1–2 м сложен торфом, часто минерализованным.

В третьей зоне преобладают аллювиальные породы, представленные пылеватыми оторфованными супесями, тонкозернистыми оторфованными песками. Эти отложения подстилаются крупнозернистыми песками с большим количеством гравийно-галечных включений. Основная часть ледяных и грунтовых жил заключена в песках с объемной влажностью до 50%. Пески перекрываются оторфованными супесями. Горизонты валунных галечников, расположенные непосредственно под ледяной жилой, имеют более высокую льдонасыщенность (до 60%), чем на некотором удалении от нее (25%).

Динамика промерзания и оттаивания

Процессы промерзания и оттаивания активного слоя определяются его температурными градиентами, которые зависят от среднегодовой температуры грунта и амплитуды температур на его поверхности. Годовая амплитуда среднемесячных температур воздуха под снежным слоем толщиной 20–30 см составляет $18 \div 19^{\circ}\text{C}$. Снежный покров понижает эту величину на $3 \div 4^{\circ}\text{C}$. Среднегодовая температура на поверхности растительного покрова равна $-2 \div -3^{\circ}\text{C}$. Луговая растительность мало влияет на амплитуду месячных температур. Среднегодовая температура поверхности грунта на участках с луговой растительностью равна среднегодовой температуре под снежным покровом и составляет $-2,3 \div -2,8^{\circ}\text{C}$. Моховой покров мощ-

ностью 5–10 см сокращает годовую амплитуду температур на $0,5 \div 1,5^{\circ}\text{C}$. Среднегодовая температура поверхности грунта на замшелых участках равна $-2,8 \div -3,5^{\circ}\text{C}$.

Изменение физического состояния верхних слоев грунта зависит также и от характера полигонального рельефа.

В первой зоне глубина сезонного оттаивания в пределах полигонов составляет $0,7 \div 1,0$ м. В центре полигона она больше, чем над ледяной жилой. Над льдом слой торфа примерно до 0,1 м толщины находится в мерзлом состоянии.

Во второй зоне сезонное оттаивание пород в пределах полигонов достигает 0,8 м, а над ледяными килами $-0,6 \div -0,7$ м. При этом по-дошва сезонно-талого слоя совпадает с «головой» ледяной жилы. Сезонное оттаивание над жилами меньше, чем около них во вмещающей породе. Поэтому часто над жилой порода не обводнена, а рядом с ней вскрываются надмерзлотные воды.

В третьей зоне глубина сезонного оттаивания отложений может достигать 2 м, составляя в среднем несколько более 1 м. При этом нижняя граница сезонно-талого слоя в пределах полигонов находится выше, чем в полигональном понижении, где она смыкается со льдом жилы.

3.4. Забайкалье

Забайкалье, занимающее территорию между 110 и 120° восточной долготы и 52 и 58° северной широты, можно подразделить на два района. Первый район, расположенный в западной и центральной частях Читинской области, носит название Центрального Забайкалья. Второй, занимающий юго-восточную часть Читинской области, известен как Восточное Забайкалье. Основной особенностью Восточного Забайкалья является значительно более равномерное распределение всех метеорологических элементов, вызванное большей гладкостью форм рельефа.

Мерзлотная характеристика

Важными факторами, влияющими на характеристику многолетней мерзлоты, являются испарение и среднегодовая температура верхних горизонтов горных пород. Температура грунта в условиях

островной мерзлоты является показателем наличия или отсутствия мерзлоты, а также косвенным индикатором мощности многолетнемерзлого слоя. В условиях Забайкалья отмечается линейное распределение температуры по глубине, а также линейная зависимость среднегодовой температуры грунта (талого и многолетнемерзлого) от величины солнечной радиации. Все горные породы можно разделить на ряд групп с различным температурным градиентом.

По данным этих градиентов и непосредственным измерениям температур грунта можно определять мощность слоя многолетней мерзлоты.

Таблица 3.4

Термическая характеристика горных пород в Забайкалье

№ группы	Характеристика горных пород	Температурный градиент, $^{\circ}\text{C}/10\text{ м}$
1	Плотные кристаллические породы, в том числе осадочные	0,2
2	Некристаллические осадочные породы (глины, глинистые сланцы и др.)	0,5
3	Рыхлые грунты, обогащенные дресвилистым и щебенистым материалом	0,4
4	Современные рыхлые грунты, обогащенные рудными обломками	0,3

Очень низкие зимние и среднегодовые температуры воздуха в Забайкалье в сочетании с малой высотой снежного покрова способствуют весьма глубокому промерзанию грунтов в этом районе. Распространение и мощность мерзлого слоя в различных местах Забайкалья зависит от форм рельефа, типа и состава грунтов, от растительного покрова и его густоты. В березняках, занимающих нижние части склонов долин, верхняя граница многолетнемерзлых пород в начале сентября наблюдается на глубине $2,5 \div 2,7$ м. На дне долины мерзлый слой почвы обнаруживается уже на глубине около 0,4 м, что вызвано наличием густого многоярусного растительного покрова. Наиболее низкие средние температуры воздуха, особенно почвы, наблюдаются в ерниках, которые располагаются обычно на влажных почвах у подножий склонов. Наличие ерников создает условия, неблагоприятные для прогревания грунта, и свидетельствует о наличии многолетней мерзлоты на небольшой глубине. Наиболее благоприятные условия для прогревания почвы создаются на склонах южной

и юго-восточной экспозиций, обычно покрытых сосняком и степной растительностью. В этих районах многолетнемерзлый горизонт расположен очень глубоко или не наблюдается вовсе.

В Центральном Забайкалье среднегодовая температура воздуха колеблется от $-1,8 \div -2,3^{\circ}\text{C}$ (для депрессий: Чита, Новотроицк) до $-4,2 \div -5,2^{\circ}\text{C}$ (для среднегорного района: Лиственная Горка, Эдакуй). Амплитуды месячного колебания температур воздуха составляют $30 \div 35^{\circ}\text{C}$. Многолетняя мерзлота с наиболее низкой температурой ($-3,0^{\circ}\text{C}$) и наибольшей мощностью (более 100 м) встречается в переувлажненных падах. Крутые склоны южной экспозиции совсем лишены вечной мерзлоты. На остальных склонах температура многолетнемерзлого слоя не бывает ниже $-2,0^{\circ}\text{C}$ и мощность достигает 70–80 м (на склонах северной экспозиции).

В Восточном Забайкалье среднегодовая температура воздуха на $1 \div 2^{\circ}\text{C}$ выше, чем в Центральном. В районе Нерчинского завода она равна $-3,3^{\circ}\text{C}$, в районе р. Оловянной — $-2,2^{\circ}\text{C}$. Сравнительно однобразным физико-географическим условиям Восточного Забайкалья соответствуют однообразные мерзлотные условия. Многолетняя мерзлота занимает здесь главным образом пади и нижние части делювиальных шлейфов. Склоны сопок, за исключением крупных склонов северной экспозиции, талые. Температура многолетнемерзлых пород не ниже $-1,0^{\circ}\text{C}$ при мощности слоя в среднем 15–20 м, редко — 30 м.

Характеристика грунтов

В Забайкалье основным фактором, определяющим распределение тепловых потоков и остальных физико-географических компонентов, является рельеф. Характер грунтов и растительности чаще всего определяется их положением в рельефе. Все сходные элементы рельефа в пределах одного геоморфологического района имеют одинаковые грунты с одинаковой влажностью и растительностью. Верхний слой мощностью до 5 м обычно сложен из темно-серой плотной глины с обломочными включениями, тяжелого темно-коричневого суглинка с дресвой и щебнем и плотной коричневой глины. Эти породы подстилаются далее серой глиной. Влажность грунтов колеблется в среднем от 15 до 30%.

Влажность грунтов тесно связана с распределением осадков, снежного покрова и рыхлых отложений.

Крутые склоны имеют практически сухую поверхность из-за большого уклона, малой мощности и дисперсности рыхлых пород.

Влажность грунта здесь не превышает 5–7%. Влажность пород на пологих склонах возрастает до 15–25%. Более дисперсные северные склоны удерживают больше влаги, чем южные. Наибольшее количество влаги удерживают пади, которые в силу этого переувлажнены.

В связи с общим высоким дефицитом влажности и большой величиной испарения существенным фактором является характер растительного покрова. Так, на ст. Бомнак грунт в лесу расходует менее 20% поступающего тепла на испарение в летний период, а на открытых болотах — до 50%.

В соответствии с геоморфологическим подразделением районы Забайкалья имеют различный рельеф. В Центральном Забайкалье преобладает среднегорный ландшафт с абсолютными высотами 1300–1500 м (при относительном перепаде 400–600 м). Незначительное место занимают депрессии, сложенные из глин, глинистых сланцев, песков, песчаников, галечников и конгломератов. Покровные рыхлые отложения на склонах не превышают 10 м (при мощности суглинисто-песчаного делювиального слоя от $0,2 \div 0,3$ до $1,5 \div 2,0$ м). Делювиальные шлейфы, в которых встречаются глинистые включения, достигают мощности 2,0–4,0 м. В депрессиях эти величины возрастают, соответственно, до $2,0 \div 4,0$ и $7,0 \div 10,0$ м. Долины рек сложены песчаными и супесчаными аллювиальными отложениями мощностью 10–15 м с галькой и дресвой.

Восточное Забайкалье геоморфологически представляет собой однородный низкогорный район с абсолютными отметками 650–750 м и относительным превышением 100–150 м. Грунтовые породы здесь представлены массивными конгломератами и брекчиями (в основном на сопках), песчаниками и глинистыми сланцами (в понижениях). Мощность рыхлых покровных отложений составляет 1–4 м на водоразделах и 10–15 м в делювиальных шлейфах. В некоторых случаях мощность этих слоев возрастает до 40–50 м. В связи с более равномерным распределением осадков увлажненность падей в Восточном Забайкалье меньше и заболоченные участки встречаются обычно только вблизи водотоков. Наибольшая

влажность поверхностного слоя грунта, достигающая 40—70%, сохраняется в падях. На склонах северной экспозиции влажность снижается до 25—30%, а на южных склонах — до 5—20%.

Динамика промерзания и оттаивания

Динамика процессов промерзания и оттаивания во многом зависит от таких метеорологических характеристик, как количество и распределение годовых осадков, направление и сила ветра, сезонные колебания температуры воздуха и грунта и т. д. В Центральном Забайкалье годовое количество осадков не превышает 400 мм, 80—90% которых выпадает в июле — августе в виде непрерывных и сильных ливней. Осадки зимнего периода не превышают 60—70 мм. В некоторых местах снег полностью испаряется вскоре после выпадения. Для всего Центрального Забайкалья характерно почти полное безветрие зимой. Весной и летом наблюдаются ветры, сила которых в депрессиях больше, нежели в среднегорном районе. Ветры носят местный характер, и направление их определяется главным образом направлением горных хребтов.

Метеорологические характеристики Восточного и Центрального Забайкалья аналогичны, но менее ярко выражены в восточной части. Распределение осадков более равномерно. Нивелирование освещенности склонов приводит к выравниванию длительности существования снежного покрова на участках склонов, различно ориентированных по отношению к направлению солнечных лучей. В Восточном Забайкалье скорость ветра несколько больше, чем в Центральном, причем не только летом, но и зимой. Это объясняется тем, что рельеф Восточного Забайкалья пологий.

Влияние растительного покрова на динамику процессов промерзания и оттаивания выражено весьма четко как в сезонном колебании температур грунта, так и в температурах апогея периода таяния, соответствующего концу августа — началу сентября. В березняке и лиственнике на нижних частях склонов долин создаются наименее благоприятные условия для прогревания почвы. Стекание охлажденного воздуха со склонов, выхолаживание приземного слоя воздуха вследствие излучения грунта, а также почти горизонтальное расположение площадок вызывают понижение температуры грунта до минимальной. Общая характеристика условий протекания процессов промерзания и оттаивания приведена в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Общая характеристика климатических условий Забайкалья

Метеози- менты	Район	Месяцы												Сред- нее за год
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Центральное Забайкалье														
Лиственная Горка	-25,9	-21,1	20,3	-4,4	6,5	13,5	15,1	12,8	5,0	-1,1	-11,1	-18,1	-4,2	
Эдакуй	-27,8	-25,0	-15,6	-13,0	6,9	14,1	16,4	13,4	5,2	-3,5	-17,0	-25,3	-5,2	
Восточное Забайкалье														
Новотроицк	-26,5	-20,2	-12,1	-2,5	10,9	17,0	17,6	16,5	8,1	-0,8	-10,6	-19,4	-1,8	
Нерчинский завод	-29,4	-23,3	-13,4	0,1	8,6	15,3	18,9	15,8	8,6	-1,3	-15,6	-26,4	-3,3	
р. Оловянная	-24,4	-27,4	-22,6	-12,0	1,1	9,6	16,7	20,3	16,9	9,9	-0,2	-13,7	-2,2	
Центральное Забайкалье														
Чита	2,2	2,9	5,0	7,8	15,9	46,0	100,7	89,4	52,4	8,9	6,4	4,2	340,5	
Восточное Забайкалье														
Нерчинский завод	3,0	2,5	5,0	13,0	27,0	58,0	103,0	90,9	38,0	9,0	8,0	4,0	360,5	
р. Оловянная	2,0	1,0	2,0	2,0	6,0	18,0	39,0	79,0	80,0	36,0	7,0	4,0	276,0	

Temperatura vozduxa, °C

Ochiskh, mm

Метеоза- менты	Район		Месяцы												Сред- нее за год
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Центральное Забайкалье															
Чита	7,4	9,8	5,4	—	—	—	—	—	—	—	1,5	5,1	5,6	5,8	
Восточное Забайкалье															
r. Оловянная	5,0	7,0	7,0	5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,0	—
Центральное Забайкалье															
Лиственная Горка	—	52	68	57	44	54	71	72	68	81	—	96	—	—	
Восточное Забайкалье															
r. Оловянная	82	78	75	71	55	47	58	69	67	78	78	77	78	—	
Центральное Забайкалье															
Лиственная Горка	—	2,8	—	0,8	3,6	2,2	—	1,8	1,9	—	0,9	0,3	—	—	
Восточное Забайкалье															
Чита	0,9	1,1	1,7	3,0	3,1	2,2	1,7	1,8	1,8	1,7	1,6	1,0	1,7	—	
r. Оловянная	1,2	1,0	2,0	2,0	3,0	3,0	2,2	2,0	1,5	1,7	2,6	3,0	2,1	—	

3.5. Восточная Сибирь и Чукотско-Камчатский район

Основным ядром этого района являются Восточная Сибирь и Чукотский полуостров. Камчатский полуостров отнесен к этому району в основном по географическому признаку. Характерные черты многолетнемерзлых грунтов Камчатки и Восточной Сибири аналогичны, однако на Камчатке эти черты выражены менее ярко. Вся Восточная Сибирь и Камчатский полуостров расположены между 125° и 160° восточной долготы и 52° и 72° северной широты. Основная континентальная часть простирается на юг до 60° северной широты.

Мерзлотная характеристика

В Восточной Сибири и Чукотско-Камчатском районе многолетняя мерзлота распространена практически повсеместно, включая и понижение в долинах рек, в районах остаточных озер и других водоемов. Очевидно, основным фактором, способствующим этому явлению, можно назвать чрезвычайно низкую среднегодовую температуру воздуха, а также длительный зимний период с максимальными для всей страны по абсолютной величине отрицательными температурами. В долине р. Индигирки температура многолетнемерзлой толщи достигает $-8 \div -9^{\circ}\text{C}$ (при среднемесячной температуре января -50°C).

На окраине района она несколько повышается, достигая в долине р. Волчей на глубине 10–15 м $-4 \div -5^{\circ}\text{C}$. По всему району в прибрежной полосе долин рек встречается своеобразное взаимоотношение многолетнемерзлого слоя с сезонноактивным слоем, вызванное влиянием грунтовых вод. Наиболее четко это своеобразие проявляется в долинах рек Анадырь, Майн, Энмываам, Белая. Если в центральной части мощность вечномерзлой толщи часто превышает 100–200 м, то в пределах горы Чуванской в пойме р. Белой шириной до 6 км вечномерзлые породы отсутствуют. В отдельных местах они встречаются тонким слоем мощностью 2–4 м. В районе пос. Марково мощность многолетнемерзлых горных пород возрастает до 4–5 м. К концу периода таяния на участках вблизи краев поймы остается слой мерзлых пород мощностью около 1 м. При удалении от рек мощность этого слоя возрастает в основном за счет смешения

нижней границы в глубину. В этих условиях растительный покров является характерным индикатором многолетней мерзлоты. На границе залегания многолетнемерзлых слоев грунта древесная растительность почти полностью сменяется типичными тундровыми ассоциациями.

Верхний горизонт до глубины 4,5–6,0 м от поверхности в пределах пойменных участков можно разделить на три слоя: слой летнего оттаивания мощностью до 1 м; слой многолетнемерзлых горных пород мощностью от 1 до 4 м; нижний слой летнего оттаивания мощностью до 2 м.

Таким образом, на пойменных участках в руслах рек нижняя поверхность слоя сезонного промерзания располагается под нижней поверхностью слоя многолетнемерзлых горных пород.

Характеристика грунтов

Активный сезоннооттаивающий слой на большей части Восточной Сибири, особенно в речных долинах, представлен биогенными отложениями — осоковым и сфагновым торфом различной степени заиленности и разложения. На возвышениях и более сухих участках долин и склонах гор нижняя часть активного слоя грунта, а иногда и все слои сложены сильнопылеватыми супесями и суглинками с содержанием пылеватых частиц до 60–80%. На северных склонах встречаются значительные включения дресвы и щебня. Весовая влажность торфа колеблется в пределах от 40–50 до 97% по отношению к весу сырой навески; минеральных грунтов в долинах — от 50 до 80–90%, а на нижних частях склонов (особенно северных) — от 10–20 до 65%. Изменение влажности грунта от глубины залегания пород представлено на рис. 3.7. В некоторых местах встречаются отклонения от обычного для всего района чередования слоев грунта. В пределах повышенной приречной части долины р. Волчей, близ лимана, верхняя часть сезоннооттаивающего слоя сложена хорошо разложившимся плотным торфом мощностью до 0,2 м, ниже которого залегает коричневый пылеватый суглинок мощностью до 0,25 м. Под суглинкамиложен 10-сантиметровый слой льдонасыщенной заторфованной супеси, который подстилается многолетнемерзлыми обычными серыми и черными супесями.

На заболоченных низинах и нижних участках склонов мощность покровного слоя торфа возрастает до 0,40–0,50 м, а его влажность к сырой навеске — до 95–97%. Этот слой обычно подстилается сильнооторфованным влажным (до 55%) суглинком мощностью около 0,1 м.

На пойменных участках в долинах рек, где слой многолетнемерзлых грунтов имеет два фронта промерзания и оттаивания, верхние пласти грунтов имеют некоторые особенности. Торфо-растительный слой сокращается часто до 0,1 м и подстилается разнозернистыми супесями и песками до глубины 0,8 м. Ниже залегают основные гравийно-галечниковые отложения. На глубине 2–2,5 м проходит уровень грунтовых вод. В весенне время, особенно в мае, сильно поднимается уровень грунтовых вод, амплитуда которого, по сравнению с низкими зимними уровнями, может достигать 3 м.

Динамика промерзания и оттаивания

Основной особенностью промерзания пород сезоннооттаивающего слоя, характерной для всего района низкотемпературных многолетнемерзлых пород, является его двусторонняя направленность: со стороны охлаждающейся дневной поверхности и со стороны многолетней мерзлоты. Промерзание в обоих направлениях начинается почти одновременно в начале октября. Хотя промерзание сверху начинается несколько позднее, оно обычно происходит в 2–3 раза быстрее. К концу промерзания, длившегося полтора-два месяца, разница

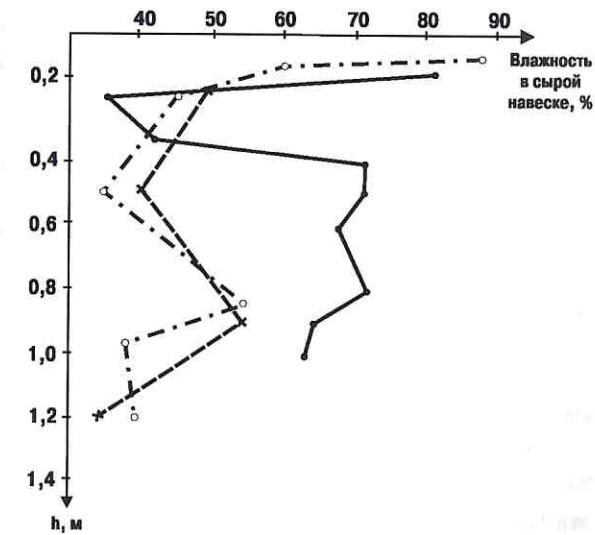


Рис. 3.7. Зависимость влажности грунта от глубины залегания

скоростях промерзания снизу и сверху несколько сокращается за счет увеличения ее снизу и уменьшения сверху. Наибольшая скорость промерзания наблюдается ближе к концу октября, когда среднесуточная температура на поверхности грунта понижается до -5°C , а снежный покров практически отсутствует. Особенно быстро промерзают делювиальные отложения в пределах пятен-медальонов на северных склонах. В первой половине октября скорость промерзания сверху здесь достигает уже 1,3 см/сутки, а снизу — около 0,5 см/сутки.

Есть данные, свидетельствующие о том, что при температуре многолетнемерзлых пород выше -4°C промерзание снизу начинается позднее, чем сверху.

В начале промерзания гравитационная вода, скапливающаяся за счет над верхней поверхностью многолетнемерзлых пород, отжимается в верхние слои грунта.

После полного промерзания избытка влаги в нижней части активного слоя миграция ее происходит не только вверх, но и по нижнему фронту промерзания. Медленное промерзание снизу, при сравнительно небольшом запасе влаги в непромерзшей части слоя, ведет к дегидратации грунта перед фронтом промерзания выше льдонасыщенной прослойки.

В целом, снизу промерзает около 25–30% активного слоя. В пониженных участках эти цифры несколько возрастают. Верхний фронт промерзания углубляется на 50–70% мощности сезоннозамерзающего слоя. Средняя его часть промерзает наиболее поздно. Положение этой части зависит от соотношения скоростей промерзания верхнего и нижнего фронтов. Чаще всего большая часть среднего слоя занимает нижнюю половину активного слоя грунта. Двухсторонняя миграция влаги приводит к обезвоживанию средней части активного слоя. Ее промерзание идет главным образом верхним фронтом. В основном глубина и скорость промерзания характеризуются температурами грунта, годичное изменение которых для района пос. Чокурдах представлено на рис. 3.8.

При сезонном оттаивании грунтов проявляется зависимость скорости оттаивания от строения и состава грунта, рельефа местности и влажности среды. Оттаивание начинается в конце мая — начале июня даже при отрицательных среднесуточных температурах воздуха.

Наиболее быстро оттаивают делювиальные отложения в верхней части склонов, имеющие грубый состав, малую влажность и быстро исчезающий снежный покров. При мощности сезонно-талого слоя 1,5–2,0 м к концу июня оттаивает около половины слоя, при средней скорости оттаивания (за лето) до 0,7 м/месяц. На нижних участках склонов с увеличением влажности и льдонасыщенности, в условиях заболоченности поверхности, скорость и глубина оттаивания заметно сокращаются, особенно на пологих участках. Обычно скорость оттаивания не превышает 0,3 м/месяц, при общей мощности оттаявшего за лето слоя около 1,0 м. На пологих участках эти цифры сокращаются вдвое.

В условиях Восточной Сибири сохраняются различия в скорости оттаивания, вызываемые микрорельефом. Кочки, несмотря на более раннее начало оттаивания, оттаивают на 0,1 м меньше. Здесь, очевидно, проявляется тормозящее влияние торфа.

Оттаивание мерзлых толщ в прирусовой части в поймах рек происходит в основном снизу, под воздействием поднимающихся грунтовых вод.

Особенно глубоко оттаивают пятна-медальоны — до 0,9 м. Скорость их оттаивания — до 0,5 см/сутки. Колебания скорости оттаивания вызывают неравномерное обводнение поверхности. При скорости оттаивания около 0,5–0,6 см/сутки обычно образуется слой воды до 5 см.

В период оттаивания грунтов, длиющийся 3,0–3,5 (иногда 4,0) месяца, скорость оттаивания не остается постоянной.

Четко отмечаются два максимума оттаивания (рис. 3.9).

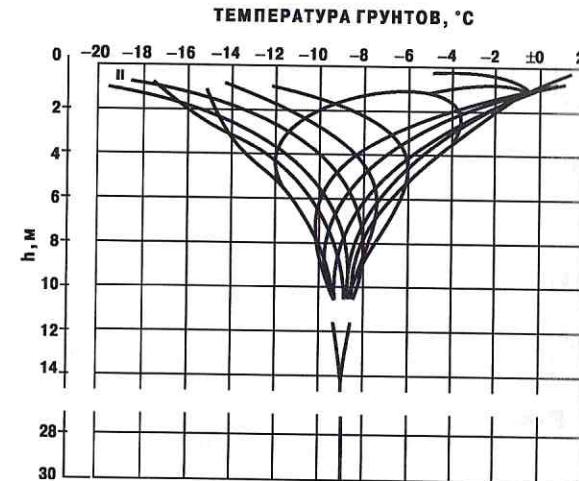


Рис. 3.8. Кривые среднемесячных температур грунтов в пос. Чокурдах



Рис. 3.9. Зависимость глубины оттаивания грунта от времени года

Один приходится на вторую декаду июля и вызывается максимальными температурами воздуха и грунта. В этот период скорость оттаивания может достигать 1,8–2,0 см/сутки.

Второй максимум в ходе сезонного оттаивания грунтов наблюдается в середине августа. К этому времени граница оттаивания достигает наиболее иссушенной части активного слоя, промерзшей в последнюю очередь под действием верхнего фронта. В ряде случаев второй максимум скорости может быть больше, чем первый, несмотря на то, что в это время уже начинается охлаждение грунтов и температура поверхности грунта по сравнению с максимальной падает на 10°C. При этом температура грунта на нижней границе слоя оттаивания достигает максимума (рис. 3.10).

Заканчивается сезонное оттаивание грунтов в конце сентября – начале октября. Максимальная глубина оттаивания обычно достигается к первым числам октября. В отдельных случаях оттаивание обсохших озерных котловин продолжается до середины октября.

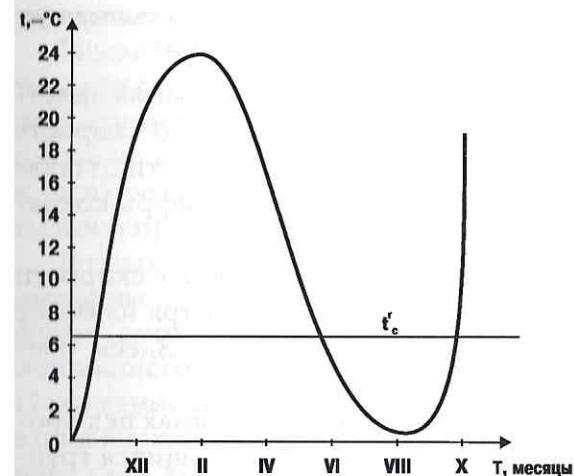


Рис. 3.10. Годовой цикл изменения температуры грунта на нижней границе слоя оттаивания в Тикси:

t_c^r — среднегодовая температура грунта

сентября – начале октября. Максимальная глубина оттаивания обычно достигается к первым числам октября. В отдельных случаях оттаивание обсохших озерных котловин продолжается до середины октября.

3.6. Якутско-Алданский район

Якутско-Алданский район занимает в основном бассейн притоков р. Лена и Алданское нагорье. Географически к этому району можно отнести также Дальневосточный район распространения многолетней мерзлоты, расположенный юго-восточнее Станового хребта. Однако в этом районе характерные черты многолетнемерзлых грунтов, присущие всему Якутско-Алданскому району, выражены менее ярко. Соотношение климатических и мерзлотных характеристик центральной и периферийной части Якутско-Алданского района аналогично соотношению подобных характеристик Восточной Сибири и Камчатки. Территория Якутско-Алданского района расположена между 117 и 142° восточной долготы и 50 и 68° северной широты.

Мерзлотная характеристика

Распространение многолетнемерзлых горных пород в северной части Якутско-Алданского района (в окрестностях города Якутска) отличается разнообразием. На глубине 15–20 м температура слоя многолетней мерзлоты колеблется от -1,2 до -6,0°C. В непосредственной близости от крупных водоемов геотермическая кривая в зоне мерзлых пород имеет безграничный характер при температуре $-1,5 \div -2,0^\circ\text{C}$. Наиболее низкая температура на глубине 20 м зафиксирована в основном в заболоченных понижениях с густой растительностью, где подпочва часто представлена льдонасыщенными заторзованными суглинками. Температура около $-1,0^\circ\text{C}$ характерна для сухих возвышенностей, особенно сложенных с поверхности песками (обычно золовыми). По мере удаления от реки мощность слоя многолетнемерзлых пород постепенно увеличивается. На заболоченном левобережье р. Вилуй, в районе устья, мощность мерзлых пород составляет 50–60 м. На расстоянии 1 км от берега мощность многолетней мерзлоты возрастает до 120 м, на расстоянии 2 км – до 200 м, $3 \div 5$ км – до 250 м и $5 \div 6$ км – до 400 м. Аналогичная картина наблюдается на заболоченном правобережье р. Вилуй. Увеличение мощности мерзлой толщи не сопровождается понижением ее температуры на глубине 20 м. Наоборот, вблизи реки температу-

ра многолетнемерзлых пород наиболее отрицательная (-60°C). В целом, большая часть территории Лено-Вилуйского междуречья занята сплошной толщой многолетнемерзлых пород мощностью 200–400 м, лежащими на глубине от 0,5 до 2,0 м.

Температура многолетнемерзлых толщ в слое годовых колебаний и у подошвы этого слоя зависит в основном от литологического состава грунтов и характера растительного покрова. Рельеф и другие факторы не оказывают в этом отношении существенного влияния.

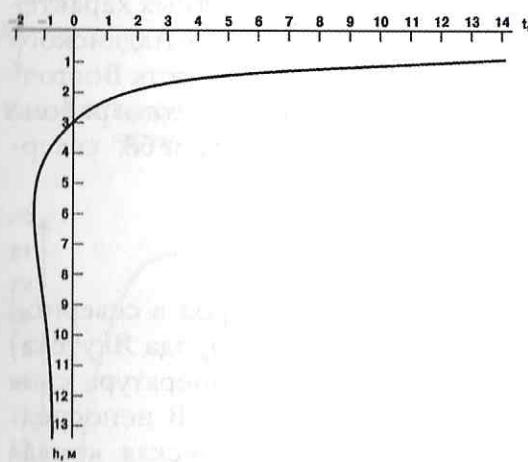


Рис. 3.11. Кривая температур горных пород на ткуланах

отложений, тем выше температура мерзлых нижележащих толщ.

Для Южной Якутии и особенно Алданского нагорья характерны обратные (по сравнению с областью Большеземельской тундры) соотношения между нормами рельефа и характером многолетней мерзлоты.

В этом районе участки сливающейся мерзлоты соответствуют отрицательным формам, а участки несливающейся мерзлоты — положительным формам рельефа. Многолетнемерзлые породы занимают в районе Алданского нагорья около 50% территории. Максимальной мощности (около 150 м) они достигают в днищах долин рек, ручьев и глубоких узких распадков. На склонах долин мощность много-

летней мерзлоты постепенно уменьшается до полного выклинивания.

На плоских водораздельных пространствах многолетнемерзлые породы обычно отсутствуют. Однако встречаются исключения из этого правила, вызванные значительной расчлененностью рельефа. Так, в бассейне р. Нерюнгри многолетнемерзлые породы слагают около 80% всей территории, а в бассейне р. Якокут они занимают лишь 25% территории, и их мощность не превышает 15 м.

Температурный режим горных пород на различных элементах рельефа приведен на рис. 3.12. Своебразной особенностью морозной толщи Алданского нагорья является наличие сезонного прогревания ее нижней поверхности под влиянием изменения уровня грунтовых вод.

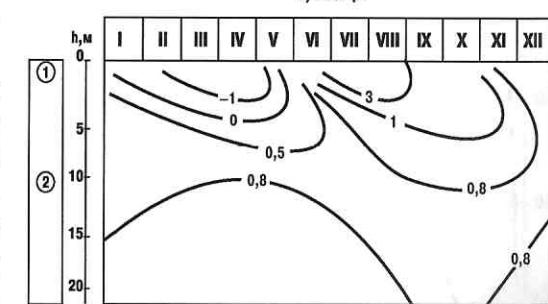


Рис. 3.12. Температурный режим на склоне восточной экспозиции (верхняя часть):

① — супесь с галькой; ② — песчаник

Характеристика грунтов

Якутско-Алданский район расположен на гористой, сильно пересеченной местности. Типичным в этом отношении является рельеф трассы газопровода Тас-Тумус — Якутск.

По температурному признаку можно выделить пять типов рельефа данной местности:

- высокие поймы, сложенные заторфованными тонкодисперсными аллювиальными отложениями с большой льдонасыщенностью, температура их $-6 \div -8^{\circ}\text{C}$;

- заболоченные и заторфованные котлованы, сложенные также сильнольдонасыщенными аллювиальными отложениями с мощным моховым покровом, температура их $-4 \div -5^{\circ}\text{C}$;

- малольдонасыщенные супесчано-песчанистые отложения со сплошным моховым покровом, температура их $-2 \div -3^{\circ}\text{C}$;

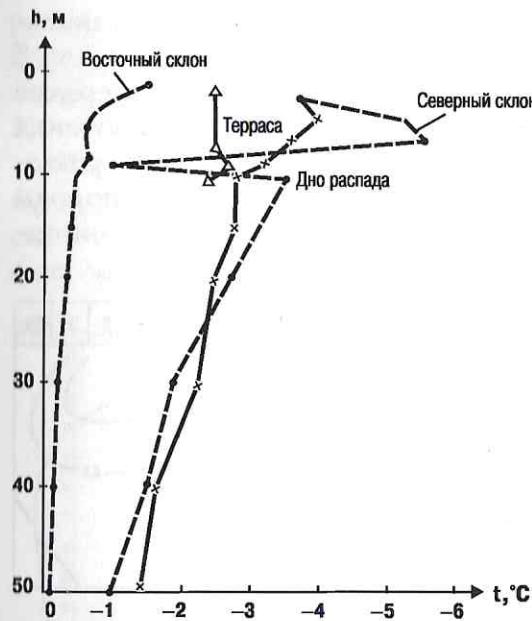


Рис. 3.13. Зависимость температуры грунта от глубины залегания

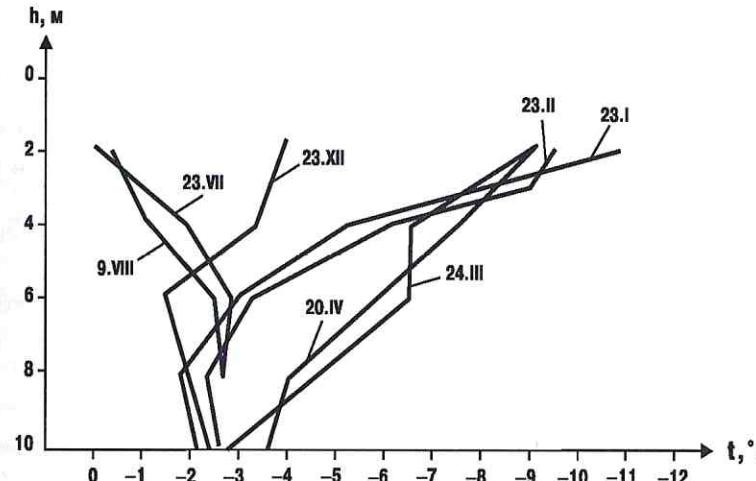


Рис. 3.14. Зависимость температуры грунта от глубины залегания для северного склона (скважина 50)

— песчано-суглинистые малоъдонасыщенные отложения в поймах рек с луговой растительностью, температура их $-1 \div -2^{\circ}\text{C}$;

— участки молодой, недавно сформировавшейся, преимущественно песчаной поймы, имеют температуру около 0°C .

В районе Якутска площадка с растительным покровом имеет среднегодовую температуру на глубине 0,5 м $-0,2^{\circ}\text{C}$, минимальную температуру -18°C , максимальную $+14^{\circ}\text{C}$, а на глубине 1 м, соответственно, $-0,8^{\circ}\text{C}$, -15°C и $+7^{\circ}\text{C}$.

Нижняя часть сезонноталого песчаного слоя в от-

дельных местах бывает значительно обводнена. На возвышенности Оюнь-Хая мощность водонасыщенного надмерзлотного слоя 0,1—0,3 м. На заболоченных участках грунты сезонноталого слоя насыщены водой. Песчаные грунты талого слоя, слагающие берега водоемов, также могут быть водонасыщены. Однако мощность такого слоя обычно не бывает большой.

В районе р. Ханчалы тальные водонасыщенные пески залегают до глубины всего 1,5—2,0 м, а далее подстилаются мерзлыми песками. В таблице 3.6, 3.7 приведены данные о пористости и влажности мерзлых грунтов. На рис. 3.15 представлена зависимость количества жидкой фазы в различных породах от их температуры.

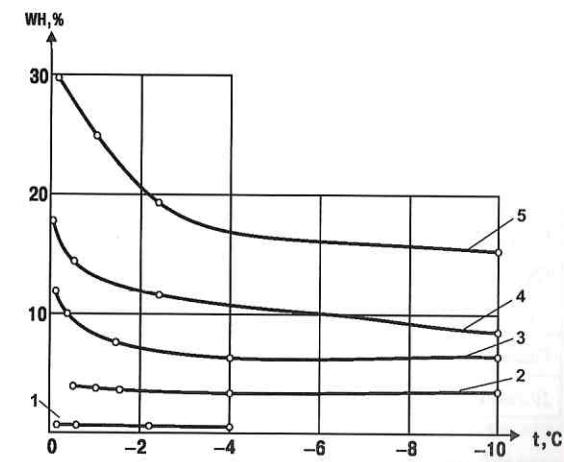


Рис. 3.15. Количество жидкой фазы в типичных породах в зависимости от температуры:

1 — кварцевый песок; 2 — супесь; 3 — суглинок; 4 — глина; 5 — глина, содержащая мониториллонит

Таблица 3.6

Пористость мерзлых пород Якутии

Горные породы	Наиболее вероятные значения коэффициента пористости, %
Аллювиальные	
Гравийно-галечниковые	25÷50
Пески	50÷90
Супеси	75÷155
Пылевато-илистые супеси	60÷120
Суглинки	90÷190
Элювиально-делювиальные	
Полускальные известняки и песчаники	15÷30

Таблица 3.7

Влажность мерзлых горных пород Якутии

Горные породы	Наиболее вероятные значения коэффициента влажности, %	
	весовая	объемная
Аллювиальные		
Гравийно-галечниковые	7±15	15±30
Пески	15±30	30±50
Супеси	25±50	40±60
Пылевато-илистые супеси	20±40	35±55
Суглинки	30±60	45±65
Элювиально-делювиальные		
Полускальные известняки и песчаники	5±10	15±25
Доломитово-мергелистые разрушения	15±30	30±50

Некоторыми особенностями обладают массивы развеиваемых песков, которые называются *тукуланы*. Они широко распространены в низовьях р. Вилюй. Наиболее крупные участки тукуланов занимают нижнее и среднее течения р. Линде, долины рек Хоруонка, Тюнг (левобережье), Джиды (устье), Табасында, Баппагай, Чорон-Юрях, Лунгха (левобережье). На этих участках слой песка залегает до глубины 10–11 м. В некоторых случаях встречаются небольшие прослойки суглинков на отметках между 3,0 и 6,0 м и покровный слой торфа мощностью 0,3–0,6 м. Золовые песчаные отложения характеризуются небольшой влажностью порядка 1–5% к сухой навеске, а в мерзлом состоянии — малой льдонасыщенностью. Льдонасыщенность подстилающих и аллювиальных отложений достигает 15–25%. Граница между золовыми и подстилающими отложениями прослеживается довольно четко.

Территория Алданского нагорья представляет собой сильнорасчлененное плато с абсолютными отметками 550–1200 м. Грунты в этом районе представлены песчаными, супесчаными и реже — суглинистыми или крупнообломочными отложениями мощностью от 1,0–2,0 до 3,0–5,0 м.

В поймах рек мощность аллювиальных отложений обычно не превышает 5–10 м. Влажность валунно-галечниковых и щебнистых

отложений изменяется от 10 до 25% и зависит от дисперсности заполнителя. Наименьшая влажность наблюдается у крупно- и среднезернистого песка. Влажность крупнообломочных отложений равна 5–10%.

В однородных породах влажность плавно уменьшается с глубиной. В разнородных она меняется скачками.

Различные сочетания температуры и литологического состава горных пород являются причиной широкого диапазона величин удельного сопротивления грунта: от 10 (на участках с сильнозаселенным грунтом) до 10 000 000 Ом·м.

Литологический состав пород особенно сильно влияет на сопротивление грунтов в интервале температур 0– -2°C . В основном изменение удельного сопротивления грунта носит зональный характер — увеличивается с юга на север.

Сезоннопромерзающий слой несывающейся вечной мерзлоты имеет удельное сопротивление в среднем не более 400 Ом·м. Такое же сопротивление может быть у пород низкотемпературной мерзлой толщи, если они представлены мелкодисперсными фракциями и не содержат больших скоплений льда. На рис. 3.16 представлена зависимость отношения удельного сопротивления мерзлых и талых отложений от удельного сопротивления мерзлых отложений.

Подробные данные об электрическом сопротивлении горных пород приведены в таблице 3.8. В районе р. Ханчалы отмечено занижение удельного сопротивления грунтов (талых — до 95 Ом·м, мерзлых — до 430 Ом·м).

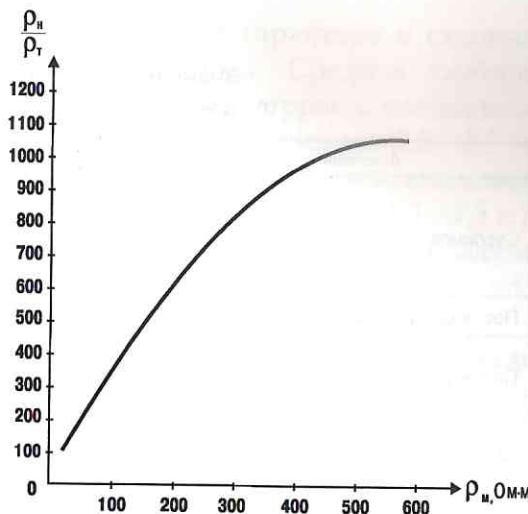


Рис. 3.16. Отношение удельного электрического сопротивления мерзлых отложений к сопротивлению талых как функция сопротивления мерзлых отложений

Таблица 3.8

**Электрические сопротивления горных пород Центральной Якутии
(по данным ВЭВ, Ом·м)**

Литология и возраст	Талые грунты				Мерзлые грунты			
	min	max	средние арифметические	наиболее часто встречающиеся	min	max	средние арифметические	наиболее часто встречающиеся
Песок, глина (четвертичный и третичный периоды)	—	—	50	—	30	2400	150	1200—2000
Песок (меловой)	5	75	40	40—60	130	500	400	—
Песчаник алевролит (юра)	12	3000	160	80—200	50	3000	350	300—400
Известняк (клибрит)	220	3000	1100	350—400	1400	5000	2750	2000—4000

Подробные данные об электрическом сопротивлении горных пород в условиях увеличения теплового дрона в грунте приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

**Значение сопротивлений грунта
(по данным параметрических измерений)**

Литология	Глубина, м	r_n , Ом·м	Состояние
Суглинок	0,5	72	Талое
	1,2	220	Мерзлое
	0,7	95	Талое
Песок среднезернистый	2,0	430	Мерзлое
Песок мелкозернистый	0,3	140	Талое
	1,1	365	Мерзлое
Суглинок	0,6	83	Талое
	1,6	195	Мерзлое
Глина песчанистая	0,6	45	Талое
	2,0	155	Мерзлое
Супесь серовато-коричневая	0,75	55	Талое
	2,0	172	Мерзлое

Динамика промерзания и оттаивания

Сезонное колебание температур и распределение осадков во многом определяют динамику процессов промерзания и оттаивания.

Резко-континентальный климат с абсолютным колебанием температур до 100°C и разностью средних температур январь — июль 55—60°C создает весьма тяжелые условия для строительства трубопроводов, несмотря на то, что среднегодовая температура воздуха колеблется в пределах от -9 до -12°C. Абсолютный минимум январской температуры составляет -64°C (среднемесячная температура равна -43°C), а абсолютный июльский максимум +38°C (среднемесячная температура равна +19°C). Безморозный период составляет 74—95 дней.

Снежный покров высотой 0,3—0,55 мм держится в течение 200—228 дней. Можно выделить два типа сезонного оттаивания грунтов: сезонное оттаивание активного слоя на надпойменных террасах и их пологих склонах; сезонное оттаивание активного слоя на пойме, торфяных болотах, склонах и дне оврагов.

Глубина сезонного оттаивания зависит от характера и степени увлажнения, рельефа, растительного покрова. Средняя глубина оттаивания в песчаных грунтах надпойменных террас с сосновыми лесами составляет около 1,0 м; максимальная составляет 2,5—3,5 м. Минимальная глубина оттаивания приближается к максимальной (2,1—2,5 м). На лесных вырубках она несколько меньше (1,3—1,5 м). Неглубокое оттаивание и малое количество летних осадков (150—180 мм) практически исключают влияние надмерзлотных вод на общий баланс подземных вод.

Начало сезонного оттаивания в тайге наступает в первой декаде мая. На площадках, лишенных растительного покрова, этот процесс начинается на 10—15 дней раньше.

Сезонное промерзание грунтов начинается обычно с начала сентября. К концу октября промерзает около 30—50% активного слоя.

Сезонное оттаивание золовых песков в туюланах колеблется от 2,8—3,0 м (буристые пески с растительностью) до 4,5—5,0 м (обнаженные вершины гряд). Быстрое и глубокое оттаивание обусловливается здесь в основном отсутствием растительности, сухостью воз-

духа, крупнозернистой структурой песка в верхних горизонтах и большим испарением.

В результате этого песчаные бугры начинают оттаивать значительно раньше, чем другие участки.

Повышению испарения и ускорению оттаивания способствуют также ветры, направление которых приведено в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Направление ветра (%) и среднее число штилей (в днях)

Месяц	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ	Среднее число штилей
Январь	2	2	11	54	3	2	3	23	15
Февраль	3	2	12	53	6	1	1	22	13
Март	4	4	12	39	2	2	2	35	10
Апрель	6	4	10	33	2	2	3	40	8
Май	10	5	8	25	3	4	2	43	5
Июнь	4	6	5	32	2	3	4	44	10
Июль	6	3	6	35	2	2	4	42	8
Август	3	2	8	28	5	4	4	46	5
Сентябрь	5	4	7	33	3	3	4	41	6
Октябрь	1	1	5	51	4	4	4	30	5
Ноябрь	2	3	5	59	4	4	3	20	11
Декабрь	1	1	11	56	6	3	3	19	10
Среднее за год	4	3	8	41	4	3	3	34	106

На Алданском нагорье влажностные аэрологические условия, влияющие на процессы промерзания и оттаивания, несколько отличаются от района Якутска. Среднегодовое количество осадков, 70% которых выпадает летом, возрастает до 470 мм (при колебаниях от 350 до 640 мм). Минимум осадков наблюдается в январе — феврале. Высота снежного покрова, устанавливающегося в начале октября, колеблется от 45 до 60 см. Снежный покров держится около 211 дней.

Температурный режим горных пород на различных участках приведен на рис. 3.17—3.19. Ход оттаивания горных пород в районе пос. Чульман представлен на рис. 3.20. Глубины сезонного промерзания и оттаивания горных пород изменяются в широких пределах (от 0,3 до 6,0 м). Это вызвано тем, что даже в пределах одного

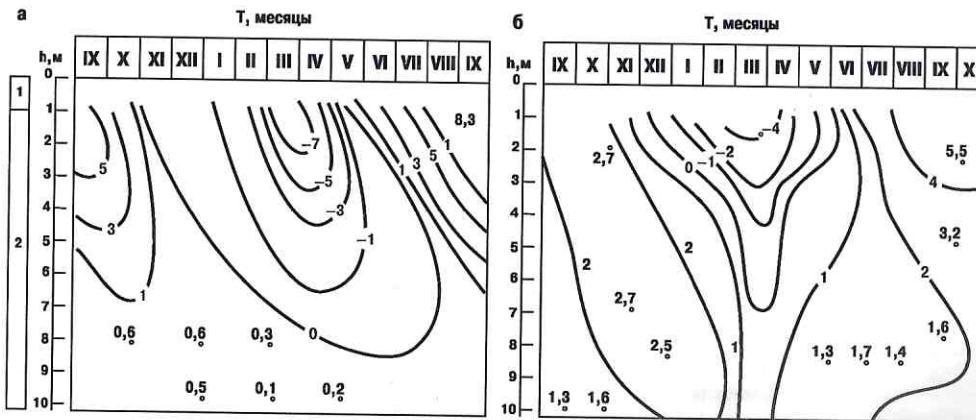


Рис. 3.17. Температурный режим горных пород на водораздельных участках:
а — вблизи склонов речных долин; б — в центре водораздела;
1 — супесь со щебнем; 2 — песчаник

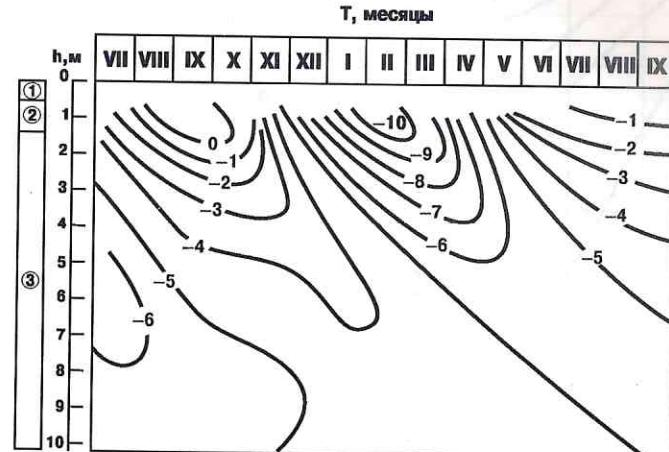


Рис. 3.18. Температурный режим горных пород в дне долины ручья на склоне северной экспозиции:
① — торф; ② — супесь с галькой; ③ — песчаник

Таблица 3.11

Общие характеристики грунтов в районах вечной мерзлоты

Грунты	Район	Мощность покрывающего слоя, м	Влажность грунта, %	Мощность сезонно-талого слоя, м	Удельное сопротивление грунта, Ом·м	Мощность вечномерзлой толщи, м
Суглиники, глинистые грунты	Большеземельская тундра	1,5—3,0	25—40	До 1,5	Более 200	130—200
	Западная Сибирь	До 3,0	25—35	—	20—230	20—280
	Забайкалье	До 5,0	15—30	—	—	15—100
	Якутско-Алданский	2,0—5,0	10—25	До 1,0	10—2000	50—400
Песчаники, супесчаные грунты	Большеземельская тундра	До 6,0	До 20	До 2,3	До 100	130—210
	Западная Сибирь	3,0—4,0	—	До 2,0	—	20—280
	Средняя Сибирь	—	До 30	До 2,0	—	10—100
	Центральное Забайкалье	До 10÷15	—	—	—	70—100
Торфяники, оторванные грунты	Восточная Сибирь	До 1,0	—	До 1,0	—	До 200
	Якутско-Алданский	1,5—2,0	До 15	1,5—2,0	95—480	50—400
	Большеземельская тундра	До 0,5	—	До 1,0	—	130—210
	Западная Сибирь	1,0—1,2	До 45	0,5—1,0	—	20—280
Средняя Сибирь	—	40—80	0,5—1,0	—	—	10—100
	Восточная Сибирь	До 0,5	50—90	До 1,0	—	До 200

Таблица 3.11

Общие почвенно-климатические характеристики районов вечной мерзлоты

Район	Снежный покров	Среднегодовая температура воздуха, °C	Среднемесячная температура зимнего периода, °C	Влажность воздуха, %
Большеземельская тундра	50—70	-5,7÷-6,6	-12÷-14	—
Западная Сибирь	—	—	—	—
Средняя Сибирь	20—30	-6,1	—	—
Центральное Забайкалье	До 10	-2,0÷-5,0	-22÷-24	65
Восточное Забайкалье	До 10	-2,0÷-3,0	-24÷-26	80
Восточная Сибирь	—	—	-50	—
Якутско-Алданский	40—60	-9,0÷-12,0	-43	—

T, месяцы

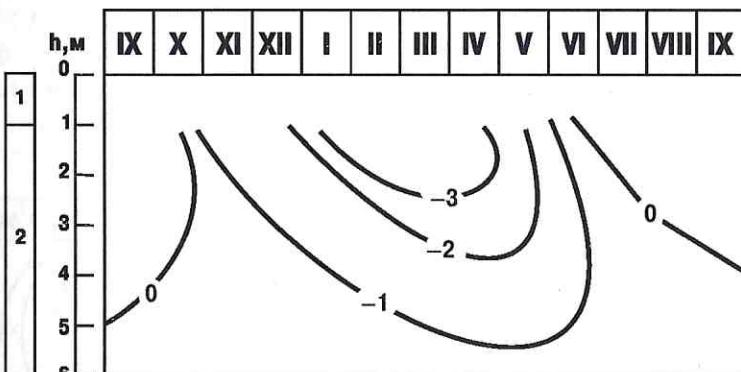


Рис. 3.19. Температурный режим горных пород средней части восточного склона:

1 — супесь с галькой; 2 — песчаник

элемента рельефа температурный режим горных пород неодинаков. Удаление растительного покрова на пойменных участках увеличивает мощность слоя сезонного оттаивания примерно на 1 м. Аналогично влияет удаление снежного покрова в начале апреля. Однако влияние этого фактора изменяет мощность сезонно-талого слоя не более чем на 0,5—0,8 м.

В случае же систематического удаления снежного покрова горные породы значительно охлаждаются в зимний период и глубина их оттаивания летом заметно снижается.

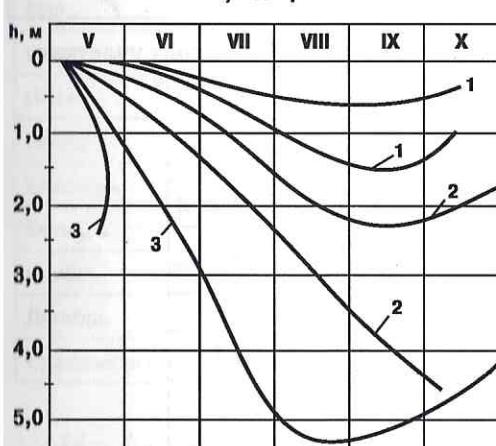


Рис. 3.20. Ход оттаивания горных пород в районе пос. Чульман:

1 — болотные отложения, мелкодисперсный грунт (влажность 80%); 2 — оголенные песчано-галечниковые участки (влажность 5—10%); 3 — аллювиальные отложения, подверженные влиянию паводковых и подрусловых вод

Выводы

1. Фактическая информация, систематизированная и обобщенная в главе 3, является результатом многолетних наблюдений, изысканий и статистической обработки данных, которые были собраны различными компетентными организациями и их экспедициями, изучавшими природно-климатические характеристики территорий как бывшего Советского Союза, так и Российской Федерации.

2. Выборочная сравнительная проверка данных по п. 1, изложенных в настоящей главе, показала, что эти данные являются вполне репрезентативными и достоверно отражают количественные характеристики природно-климатических зон, в которых осуществляется прокладка магистральных и промысловых трубопроводов на территории распространения многолетней мерзлоты всех структур в пределах границ Российской Федерации.

3. Сопоставляя подтвержденную фактологию выводов 1 и 2, можно обоснованно утверждать, что реальные данные о природно-климатических характеристиках, приведенные в главе 3, могут служить достаточной исходной информацией на первой стадии технического проектирования противокоррозионной защиты подземных и надземных трубопроводов различного назначения, прокладываемых на территории многолетнемерзлых горных пород в Российской Федерации.

4. При необходимости детализации почвенно-климатических данных, необходимой для разработки рабочей документации систем противокоррозионной защиты, в дополнение к информации настоящей главы могут быть использованы справочные данные предыдущих специальных экспедиций, которые с допустимой степенью точности эквивалентны проведению новых полевых измерений, так как структура многолетнемерзлых грунтов характеризуется высокой стабильностью физико-химических характеристик.

5. Расчет предельных (максимальных) значений скоростей свободной и остаточной коррозии допустимо выполнять на основе только тех необходимых данных, которые приведены в главе 3 настоящего литературного источника.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разнообразные и всесторонние экспериментальные и аналитические исследования позволили изучить и принципиально разработать теоретические основы кинетики и динамики коррозионных процессов трубной стали в мерзлых и промерзающих грунтах различной влажности и солевого состава. На основе этих исследований удалось раскрыть механизм почвенной коррозии стальных подземных сооружений с образованием гематита или маггемита, что позволило количественно определять скорость коррозии при различном уровне понижения температуры грунта. Математическая модель открытого механизма обеспечивает необходимую достоверность научного прогноза вероятной опасности коррозионного разрушения сибирских и северных подземных трубопроводов при низких и циклически знакопеременных температурах с учетом дифференцированных критериев уровня защитных потенциалов при электрохимической защите этих объектов.

2. Изучены и практически проконтролированы на различных участках территории Российской Федерации, а также частично — Канады, основные физико-химические факторы, контролирующие характер, кинетику и динамику коррозионных процессов и степень коррозионной агрессивности грунтовых сред. На основании полученных при этом результатов стала возможной реальная структурная классификация российской территории по степени опасности коррозионного разрушения трубопроводных систем в многолетнемерзлых грунтах разнообразных формаций: в сливающейся, несливающейся и островной мерзлоте, при различной мощности и глубине заложения многолетнемерзлых горных пород.

3. Установлены диапазоны реальных скоростей подземной коррозии стальных трубопроводов в многолетнемерзлых грунтах различного химического состава и разной структуры строения и дана мате-

матическая модель программного обеспечения для расчета безаварийного остаточного ресурса трубопроводов, подверженных разрушительному коррозионному влиянию окружающей среды. Это дает возможность с минимальными затратами в полной мере выполнять требования Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» в части контроля в режиме on-line остаточного ресурса действующих подземных трубопроводов различного назначения и обеспечения их коррозионно-промышленной безопасности. Одновременно в полной мере стала возможной достоверная оценка рисков потенциально возможных коррозионных отказов: как в части вероятностного анализа уровня коррозионно-промышленной безопасности трубопроводов при существующих условиях их противокоррозионной защиты (или при их отсутствии), так и в отношении реальной оценки масштабов негативных последствий в случае нештатного коррозионного разрушения трубопроводов.

Список литературы

1. Материалы XXVII съезда Коммунистической партии Советского Союза. М.: Политиздат, 1986. 235 с.
2. Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986–1990 годы и на период до 2000 года. М.: Политиздат, 1986. 43 с.
3. Ахимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.
4. Ахимов Г. В., Кларк Г. Б. Не обратимые электродные потенциалы металлов//ДАН СССР. 1941. № 30. 798 с.
5. Анасян А. А. О значении короткодействующих сил при кристаллизации воды в тонкодисперсных горных породах//Синезная вода в дисперсных системах. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 34–43.
6. Анасян А. А. Зависимость электропроводности мерзлых горных пород от влажности//Известия АН СССР. Серия геофизическая. 1958. № 12. С. 71–83.
7. Анасян А. А., Артюшина В. И., Волкова Е. В., Голованова Г. Ф., Притула В. В., Смирнова Н. Н. О взаимосвязи между фазо-вым составом воды в мерзлой каолиновой глине и ее электропроводностью//Мерзлотные исследования. Вып. XVI. М.: Изд-во МГУ 1977. С. 213–216.
8. Анасян А. А., Артюшина В. И., Смирнова Н. Н., Притула В. В. О зависимости электропроводности бентонитовой глины от режима замораживания//Мерзлотные исследования. Вып. XVI. М.: Изд-во МГУ, 1977. С. 216–219.
9. Анасян А. А., Голованова Г. Ф., Волкова Е. В. Исследование физового состава воды в мерзлой бентонитовой глине методом спин-эха на импульсном ЯМР-спектрометре//Мерзлотные исследования. Вып. XV. М.: Изд-во МГУ, 1975. С. 142–151.
10. Анасян А. А., Добровольский В. П. Об электропроводности мерзлых горных пород//Геология и геофизика/СО АН СССР 1961. № 3. С. 96–103.
11. Анасян А. А., Полтев Н. Ф. Об ориентированном состоянии воды в тонкодисперсных горных породах//Мерзлотные исследования. Вып. XV. М.: Изд-во МГУ, 1975. С. 134–141.
12. Антропов А. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 510 с.
13. Бахалин В. В. Выбор оптимального режима замораживания грунтов в строительных целях. М.: Госстройиздат, 1963. 141 с.
14. Батлер Д. П. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
15. Ведли Ю. Я., Докучаев В. В., Федоров Н. В. Здания и сооружения на Крайнем Севере. Л.–М.: Госстройиздат, 1963. 89 с.
16. Вернадский В. И. История минералов земной коры. История природных вод. Т. 2. Вып. I. М.: Госхимиздат, 1933. 234 с.
17. Власов П. Г. Опыт изоляции трубопровода в зимних условиях//Нефтяное хозяйство. 1965. № 11. С. 85–86.
18. ВСН 2-106–78. Инструкция по проектированию и расчету электрохимической защиты магистральных трубопроводов и промысловых объектов. М.: ВНИИСТ, 1980. 176 с.
19. ВСН 155–83. Инструкция по электрохимической защите подземных трубопроводов в северных районах и Западной Сибири. М.: ВНИИСТ, 1985. 95 с.
20. Герасимов В. В. Защитные потенциалы металлов//Известия АН СССР. ОХН. 1957. № 3. С. 263–269.
21. Герасимов В. В., Ахимов Г. В., Розенфельд И. А. Влияние температурного фактора на скорость коррозии металлов в электролитах//Известия АН СССР. ОХН. 1956. № 1. С. 12–15.
22. Герасимов В. В., Розенфельд И. А. Влияние температуры на скорость коррозии металлов//Известия АН СССР. ОХН. 1957 № 10. С. 1166–1171.
23. Герасимов В. В., Розенфельд И. А. Влияние температуры на величину диффузного тока и толщину диффузного слоя//Известия АН СССР. ОХН. 1956. № 7. С. 779–783.
24. Гомон С. Л. Коррозия металла в морской воде и катодная защита гидротехнических сооружений. М.: Союзморпроект, 1959. 157 с.
25. Горбачев С. В. Влияние температуры на скорость электролиза//Журнал физической химии (далее – ЖФХ). 1950. Т. 24 № 7. С. 888–896.
26. Горбачев С. В. Ответ на второе письмо Н. Н. Тунцкого//ЖФХ. 1951. Т. 25. № 9. С. 1133–1136.
27. Горбачев С. В. Сочетание концентрационной и химической поляризации//ЖФХ. 1952. Т. 26. № 9. С. 1303–1310.
28. Горбачев С. В. Постановка задачи о расчете концентрационной и химической поляризации в работе М. Смутека//ЖФХ 1954. Т. 28. № 9. С. 1684–1689.
29. Горбачев С. В., Васенин Р. М. Поляризация при осаждении меди из растворов простых солей//ЖФХ. 1953. Т. 27. № 2 С. 261–267.
30. Горбачев С. В., Васенин Р. М. Влияние ионов калия на процесс электроосаждения меди//ЖФХ. 1954. Т. 28. № 1. С. 135–146
31. Горбачев С. В., Жук Н. П. Влияние температуры на скорость процесса электролитического выделения хлора//ЖФХ. 1951 Т. 25. С. 841–853.
32. Горбачев С. В., Измайлов А. В. Катодная поляризация при осаждении меди из комплексных электролитов//ЖФХ. 1951 Т. 25. № 11. С. 1384–1396.
33. Горбачев С. В., Измайлов А. В. Катодная поляризация при осаждении меди из растворов оксалатов и этаноламинов//ЖФХ 1952. Т. 26. № 2. С. 296–309.
34. Горбачев С. В., Измайлов А. В. Рассеивающая способность комплексных медных электролитов, содержащих этаноламины//ЖФХ. 1954. Т. 28. № 2. С. 229–235.
35. Горбачев С. В., Старostenко Е. П. Влияние температуры на скорость электрохристаллизации меди//ЖФХ. 1952. Т. 26. № 5 С. 624–632.
36. Горбачев С. В., Юрьевич Ю. Н. К вопросу о кинетике электролитического осаждения никеля//ЖФХ. 1954. Т. 28. № 6 С. 1120–1128.
37. ГОСТ 13216–74 (67): Приборы и средства автоматизации ГСП. Надежность. Общие технические требования и методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1974. 15 с.
38. ГОСТ 13819–68: Единая система защиты от коррозии и старения. Машины и сплавы. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости. М.: Изд-во стандартов, 1985. 5 с.
39. ГОСТ 9.015–74: Единая система защиты от коррозии и старения. Подземные сооружения. Общие технические требования М.: Изд-во стандартов, 1984. 87 с.
40. ГОСТ 25812–83: Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. М.: Изд-во стандартов 1983. 46 с.

41. Гусев В. Н., Притула В. В., Приймак Э. И. К вопросу коррозионного взаимодействия трубной стали с молекулами воды// Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1981. № 3. С. 1–6.
42. Гусев В. П., Притула В. В., Приймак Э. И. Оптимизация потенциалов катодной защиты магистральных трубопроводов на территории Тимано-Печорского региона. М.: ВНИИОЭНГ, 1982. 65 с.
43. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978. 375 с.
44. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
45. Дерягин Б. В., Нерпин С. В., Чураев И. В. Свойства и течение пленочной влаги//Труды X Международного конгресса по чвоноведению. Т. 1. М.: Наука, 1974. С. 113–119.
46. Ефимова-Калашникова А. М., Глазков В. И., Глазов Н. П. Учет фактора времени при расчете катодной защиты//Труды ВНИИСТ. М.: ВНИИСТ, 1977. № 41. С. 127–140.
47. Ефимова А. М. Прогнозирование защитных свойств изоляционных покрытий и параметров комплексной защиты//Материалы симпозиума НКС по IV теме СЭВ. Солот, 1985. 12 с.
48. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1968. 407 с.
49. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
50. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов, расчеты. М.: Машиз, 1957. 331 с.
51. Жук Н. П. Защитный потенциал стали//ЖФХ. 1954. Т. 28. № 10. С. 1869–1871.
52. Жук Н. П. Значения pH, устанавливаемые труднорастворимыми продуктами коррозии металлов//ЖФХ. 1958. Т. 32. № 12. С. 2754–2760.
53. Жуков В. И. Изоляционные покрытия подземных магистральных трубопроводов//Материалы научно-технического совещания по вопросам глубины укладки магистральных трубопроводов. М.: ВНИИСТ, 1951. С. 112–119.
54. Зиневич А. М. Научно-техническое обеспечение надежности сооружения линейной части магистральных трубопроводов. М.: ВНИИСТ, 1984. 100 с.
55. Зиневич А. М., Глазков В. И., Котик В. Г. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. М.: Недра, 1975. 288 с.
56. Зильтер Я. Д., Ротинян А. Л. Электрохимическое поведение железа в сернокислых растворах//Электрохимия. 1966. Т. 2. № 12. С. 1371–1382.
57. Иванцов О. М., Двойрис А. Д., Кривошеин Б. А. и др. Эффективность строительства низкотемпературных газопроводов: сб. М.: НИИПЭСУНефтегазстрой, 1977. 59 с.
58. Изгарышев Н. А., Горбачев С. В. Курс теоретической электрохимии. М.–Л.: Госхимиздат, 1951. 503 с.
59. Измайлов А. В. О методах исследования рассеивающей способности электролитов//ЖФХ. 1954. Т. 28. № 1. С. 179–185.
60. Инструкция по антикоррозионной защите наружной поверхности металлических трубопроводов полимерными липкими лентами. ВСН 2–31–71. М.: ВНИИСТ, 1971. 21 с.
61. Инструкция по расчету параметров электрохимической защиты подземных трубопроводов в северных районах. ВСН 2–71–76. М.: Миннефтегазстрой, 1976. 52 с.
62. Инструкция по отбраковке труб, поврежденных коррозией. М.: ВНИИГАЗ, 1978. 58 с.
63. Инструкция по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений. СН 509–78. М.: Гострой ССР, 1978. 46 с.
64. Катодная защита от коррозии//Под ред. В. А. Притула. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1962. 254 с.
65. Коган Э. А. Использование полимерных материалов для противокоррозионной защиты в нефтяной промышленности за рубежом. М.: ВНИИОЭНГ, 1974. 62 с.
66. Колотыркин Я. М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов//Успехи химии. 1962. Т. 31. № 3. С. 322–335.
67. Колотыркин Я. М. Итоги науки и техники: сб. Серия «Коррозия и защита от коррозии». М.: Мир, 1973. 324 с.
68. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Итоги науки: сб. Электрохимия. Т. 7. М.: ВИНТИ, 1971. 296 с.
69. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977. 472 с.
70. Костиненко Г. И. Строительство на вечной мерзлоте из рубежом (Алписка, Канада, Гренландия). М.: Госстройиздат, 1962. 114 с.
71. Котик В. Г., Киршина Л. Ф. Исследование протекторов из ионитных магниевых сплавов//Труды ВНИИСТ. М.: ВНИИСТ, 1970. № 23. С. 133–148.
72. Котик В. Г., Киршина Л. Ф., Притула В. В., Русакова А. Ф. Анодное поведение магниевых протекторов при знакопеременных температурах. Методы и средства электрохимической защиты магистральных трубопроводов от подземной коррозии//Труды ВНИИСТ. М.: ВНИИСТ, 1980. С. 55–69.
73. Красноярский В. В. Электрохимический метод защиты металлов от коррозии. М.: Машгиз, 1961. 85 с.
74. Красноярский В. В. Путь усовершенствования методов расчета установок катодной защиты подземных трубопроводов//Труды Всесоюзной научной конференции по борьбе с коррозией. М.: Гостротехиздат, 1962. С. 154–161.
75. Красноярский В. В., Циклерман А. Я. Коррозия и защита подземных металлических сооружений. М.: Высшая школа, 1968. 296 с.
76. Кузнецков И. К., Филипов Г. С. Строительство промышленных сооружений в условиях вечномерзлых грунтов. М.: Стройиздат, 1964. 87 с.
77. Ландauer А. Д., Лавицц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 496 с.
78. Латимер М. Оксидательные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИИЛ, 1954. 425 с.
79. Лоренц В., Эйхкорн Г. Влияние границ субзерна и искажений решетки на механизм анодного растворения железа//Труды III Международного конгресса по коррозии металлов. Т. 1. М.: Мир, 1968. 184 с.
80. Мамедов И. А., Абрамов Д. М. Изучение электрохимической коррозии стали в почве в зависимости от температуры и влажности//Труды Всесоюзной международной научной конференции по борьбе с коррозией. М.: Гостротехиздат, 1962. С. 84–92.
81. Мамедов И. А., Абрамов Д. М. Исследование влияния температурного режима почвы на коррозию стали//Азербайджанский химический журнал. 1960. № 1. С. 24–33.
82. Марченко А. Ф., Петров П. А., Глазов Н. П. О возможности комплексной защиты подземных стальных конструкций с повышенными катодными потенциалами//Проектирование и строительство трубопроводов и газонефтепромысловых сооружений. М.: ВНИИСТ, 1968. № 11. С. 24–36.
83. Методы измерения в электрохимии. Т. I, II//Под. ред. Э. Егера, А. Залкинда. М.: Мир, 1977. 585 с., 475 с.
84. Мещик М. С. Свойства водных пленок между пластинками слюды//Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 17–25.
85. Михлер Д. Э. Катодная защита трубопровода без противокоррозионного покрытия//Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1983. № 3. С. 47–49.
86. Мингалев Э. П. Борьба с коррозией промысловых коммуникаций в Западной Сибири. М.: ВНИИОЭНГ, 1973. 67 с.
87. Михайловский Ю. Н., Томашов Н. Д. Электрохимическая теория подземной коррозии металлов//Исследования по коррозии металлов. М.: Изд-во АН ССР, 1960. № 6. С. 3–179.
88. Морозов С. С. Региональное грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 1964. 154 с.
89. Негреев В. Ф., Абрамов Д. М. Исследование механизма коррозии в условиях периодического смачивания морской водой//Труды Всесоюзной международной научной конференции по борьбе с коррозией. М.: Гостротехиздат, 1962. С. 56–63.
90. Негреев В. Ф., Клизиков А. М. Защита стальных сооружений от коррозии в морской воде//Защита морских судов от коррозии. М.: Морской транспорт, 1958. С. 14–19.
91. Нелгаев И. П. Термодинамический метод оценки затухания коррозионных процессов в грунте//Коррозия и защита в нефтедобывающей промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1972. № 2. С. 4–8.
92. Нестеров М. А., Нестеров Л. Я. Электропроводность мерзлых горных пород при температурах ниже нуля//Материалы Всесоюзного научно-исследовательского института «Геофизика». Сб. 11. М.–Л.: Госгеолиздат, 1947. 114 с.
93. Пастернак В. И., Поляков И. Е. Противокоррозионные покрытия для труб большого диаметра. М.: ВНИИОЭНГ, 1977. 49 с.
94. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Географиздат, 1961. 496 с.
95. Полозов А. Е., Абрамов А. П., Санжаровская С. Ф. Коррозия и защита газовых технологических систем в условиях Европейского Севера. М.: ВНИИОЭНГ, 1979. 76 с.
96. Притула А. Ф., Притула В. А. Транспорт нефти, нефтяных продуктов и газа. М.–Л.: ОНТИ, 1938. 452 с.
97. Притула В. А. Защита заводских подземных трубопроводов от коррозии. М.: Металлургиздат, 1961. 384 с.
98. Притула В. А., Притула В. В. Защита от коррозии морских нефтепромысловых сооружений. М.: ВНИИОЭНГ, 1976. 51 с.
99. Притула В. В. Опасность коррозионного разрушения и электрохимическая защита стальных подземных сооружений в условиях вечной мерзлоты. М.: ОНТИ ВНИИСТ, 1970. 40 с.
100. Притула В. В. Защита от коррозии подземных трубопроводов Канады и Аляски. М.: ВНИИОЭНГ, 1975. 64 с.
101. Притула В. В. Определение величины коррозионного тока при временном изменении температуры процесса коррозии//Труды ВНИИСТ. Вып. 30. Ч. П. М., 1974. С. 109–114.
102. Притула В. В. Проблемы защиты от коррозии трубопроводов в северных районах//Электрохимическая защита магистральных трубопроводов и промысловых объектов от подземной коррозии. М.: ВНИИСТ, 1983. С. 16–25.
103. Притула В. В., Гусев В. П., Ульянова Л. И. Способ определения теплоты адсорбции водорода металлами. А. с. № 949467 1982.
104. Притула В. В., Долганов М. А., Кудинова Р. В. Устройство для автономной электрохимической защиты протяженных металлических сооружений. А. с. № 739098. 1980.
105. Притула В. В., Ягмур И. Д. Устройство для катодной защиты от коррозии протяженных подземных сооружений. А. с. № 687871. 1979.
106. Притула В. В., Ягмур И. Д., Мирошников В. М., Антонов П. Ф. Способ защиты от почвенной коррозии протяженных и разветвленных металлических сооружений. А. с. № 790847. 1980.
107. Притула В. В., Ягмур И. Д., Мирошников В. М. Устройство для электрохимической защиты от коррозии протяженного подземного сооружения. А. с. № 104836. 1983.
108. Проспект ВДНХ. Система катодной защиты трубопроводов в северных условиях «СКЗ-Север». М.: ЦНТИ ВНИИСТ 1975. С. 1–3.
109. Птицына Т. В. Исследование кинетики процессов на цинковом и медном электродах в интервале температур +20–20°C дис. ... канд. техн. наук. А., 1976. 156 с.
110. Птицына Т. В., Ротинян А. А., Шошина И. А., Ченцова И. В. Кинетика процессов на цинковом и медном электродах при низких температурах. Деп. ВИНТИ. 8.XII.1975. № 3467–75.
111. Птицына Т. В., Шошина И. А., Ротинян А. А. Исследование механизма электродных реакций на активном цинковом электроде в растворах цинката при низких температурах//ЖПХ. 1975. Т. XLVIII. 1764 с.
112. Рекомендации по проектированию электрозащиты трубопроводов диаметром 2500 мм в условиях вечной мерзлоты. М.: ВНИИСТ, 1970. 41 с.
113. Рекомендации по оценке коррозионной активности грунтов Среднего Приобья и выбору изоляционных покрытий для защиты промысловых трубопроводов. ВР-08–72. Тюмень: Гипротоменнефтегаз, 1972. 58 с.
114. Рекомендации по электрозащите трубопроводов в северных районах. М.: ВНИИСТ, 1970. 40 с.
115. Робиссон С. А., Стокс Р. Г. Растворы электролитов. М.: ИИЛ, 1963. 646 с.
116. Розенфельд И. А., Акимов Г. В. Влияние температуры на скорость коррозии металлов в электролитах//Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов. М.: Оборонгиз, 1950. С. 179–200.
117. Ройтер В. А., Юза В. А. О кинетике процессов на железном аноде гальванического элемента//ЖФХ. 1935. Т. 6. № 5. С. 1252–1261.
118. Ронжин М. Н., Педанова В. Г., Розенфельд И. А. Изменение приэлектродного слоя электролита при катодной поляризации стали//Тезисы докладов к научному симпозиуму «Ингибирование и пассивирование металлов». Ростов-на-Дону, 1973. 14 с.
119. Ронжин М. Н., Стыржевский И. В., Бетелина М. И. Расчетное определение защитного потенциала железа//Коррозия и защита городских подземных металлических сооружений: сб. науч. тр. Вып. 125. М.: ОНТИ АКХ им. К. Д. Памфилова, 1976. С. 118–121.
120. Руководство по применению проктуковых магниевых протекторов. Р. 276–77. М.: ВНИИСТ, 1977. 36 с.
121. Руководство по применению средств электрозащиты от почвенной коррозии на низкотемпературных газопроводах Р 298–77. М.: ВНИИСТ, 1978. 10 с.
122. Руководство по расчету параметров электрохимической защиты коммуникаций компрессорных станций в северных условиях. Р 299–77. М.: ВНИИСТ, 1978. 24 с.
123. Савельев В. А. Физика, химия и строение природных льдов и мерзлых горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1971. 506 с.
124. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов. М.: Изд-во АН ССР, 1957. 182 с.
125. Сб. науч. работ: Инженерные сети в условиях вечной мерзлоты. М.–Л.: ИНТИ, 1962. 124 с.
126. Седова С. С. Зависимость скорости и механизма коррозии, активного растворения и пассивации железа от pH в нейтральных и кислых растворах//Коррозия и защита городских подземных металлических сооружений: сб. науч. тр./Вып. 125. М.: ОНТИ АКХ им. К. Д. Памфилова, 1976.
127. Семенов А. С. О влиянии различных факторов на величину удельного сопротивления рыхлых пород при температуре ниже 0°C [Рукопись]. Ленинградский горный институт, 1960.

128. Скорчелетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970. 606 с.
129. Скорчелетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 263 с.
130. СНиП 2.05.06—85: Магистральные трубопроводы. М.: Госстрой, 1985. 52 с.
131. Современные проблемы электрохимии//Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Мир, 1971. 284 с.
132. Степлер Ф. Коррозия железа. Т. 1. М.: ИНТИ, 1936. 109 с.
133. Стрижевский И. В. Анализ существующих критерий электрохимической защиты и методов выбора оптимальных критериев//Материалы научно-координационного совещания стран — членов СЭВ по теме IV. М.: ОНТИ АКХ им. К. Д. Памфилова, 1981. 32 с.
134. Стрижевский И. В., Ронкин М. Н., Бетелина М. И., Балашов В. И. Зависимость pH приэлектродного слоя от потенциала при катодной поляризации железа, алюминия и сплава//Коррозия городских подземных металлических сооружений: сб. науч. тр. Вып. 125. М.: ОНТИ АКХ им. К. Д. Памфилова, 1976. С. 107—117.
135. Сухотин А. М., Поздеева О. С., Михайлова Г. Г., Козлова А. Г. Влияние температуры на стационарное и нестационарное растворение пассивного железа и магнетита//Коррозионное поведение и пассивное состояние металлов: сб. науч. тр. А.: ГИПХ, 1977. С. 25—36.
136. Технические условия на технологическую систему электрохимической защиты подземных трубопроводов с охлаждением транспортируемого продукта ТСКЗ-«Холод». РД 102-013—83. М.: ВНИИСТ, 1984. 8 с.
137. Технические условия на технологическую систему электрохимической защиты подземных трубопроводов в северных районах и Западной Сибири ТСКЗ-«Север». РД 102-014—83. М.: ВНИИСТ, 1984. 9 с.
138. Типовая инструкция на производство огневых работ на действующих магистральных газопроводах, газосборных сетях газовых промыслов и станций подземного хранения газа, транспортирующих природный и попутный газы. М.: Мингазпром, 1971. 37 с.
139. Типовые решения по электрохимической защите для северных трубопроводов. А.: Гипроспецгаз, 1974. 57 с.
140. Типовой рабочий проект: Унифицированные технические решения по электрохимической защите от коррозии подземных металлических сооружений. Губинский анодный заземлитель для объектов, сооружаемых в Западной Сибири. ПЗ 37-03. Донецк: ЮжНИИПрогаз, 1983. 30 с.
141. Титов П. С. Введение в электрохимию. М.: Госхимиздат, 1941. 187 с.
142. Ткаченко В. Н., Першина М. А., Дорогин В. И. Поляризационное сопротивление как параметр расчета электрохимической защиты нефтепромысловых резервуаров//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1980. № 12. С. 14—19.
143. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.—Л.: Химия, 1966. 847 с.
144. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 531 с.
145. Томашов Н. Д., Михайловский Ю. Н. Кинетика катодных процессов при коррозии металлов в почве. ДАН СССР. 1956. Т. 107. № 6. 853 с.
146. Тютинов И. А. Физико-химические процессы в промерзающих грунтах и способы управления ими//Труды института «Стройтермаловедение». М.: Стройиздат, 1974. № 64. 96 с.
147. Указания по защите от коррозии промысловых трубопроводов. М.: ВНИИСТ, 1969. 38 с.
148. Указания по определению даты капитального ремонта битумной изоляции на участках трубопроводов, имеющих катодную защиту. М.: ОНТИ ВНИИСТ, 1968. 42 с.
149. Федеральные стандарты США по технике безопасности для трубопроводного транспорта природного газа (Федеральный код норм и стандартов. Рубрика 49. Ч. 192) //Инженер-нефтяник. 1974. № 7. 79 с.
150. Фербер М. Б., Метсик Р. Э., Рохуляжи Э. И. Факторы, влияющие на коррозию стали в растворахmonoэтаноламина//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1979. № 11. С. 3—6.
151. Феттер К. Электрохимическая кинетика//Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Мир, 1967. 856 с.
152. Флоринович Г. М., Соколова А. А., Колотыркин Я. М. О механизме активного растворения железа в кислых растворах//Электрохимия. 1967. Т. 3. № 9. С. 1027—1033.
153. Францевич И. Н., Францевич-Заблудовская Т. Ф. Потенциал корродирующей железной конструкции и защитный потенциал в условиях катодной защиты//ЖФХ. 1949. Т. 22. № 8. С. 793—800.
154. Францевич И. Н., Хруцкова Е. В., Францевич-Заблудовская Т. Ф. Катодная защита магистральных газопроводов. Киев: АН УССР, 1949. 67 с.
155. Фрейман А. И., Колотыркин Я. М. Исследование влияния анионов на пассивацию железа в нейтральных растворах//Защита металлов. 1965. Т. 1. Вып. 2. С. 161—168.
156. Хеин В. Я., Остриков М. С., Шадрин Г. Н., Никитин В. Г. Роль структуры воды в формировании состава поверхностного слоя раствора электролита//Журнал структурной химии. 1974. Т. 15. № 4. С. 21—27.
157. Хорват Й., Хакли А., Мартин Ф. Изучение критериев катодной защиты в среде сероводорода по диаграммам равновесия потенциал — pH для тройных систем Me⁺—S—H₂O//Труды III Международного конгресса по коррозии металлов. Т. 2. М.: Мир, 1973. С. 489—499.
158. Шибко Н. А. Сурьминный электрод для определения активности водородных ионов (pH) в растворах. А. с. № 72624. 1946.
159. Эйтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 275 с.
160. Эрдеи-Груз Т. Явление переноса в водных растворах. М.: Мир, 1975. 346 с.
161. Anderson D. M., Morgenstern N. R. Physics, chemistry and mechanics of frozen ground: a review. N. Y., 1973. 288 p.
162. Bernal I. D., Fowler R. H. A Theory of Water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions//Journal of Chemical Physics. 1933. V. 1. 124 p.
163. Bockris J. M., Drazik D. Electrochemical science. Reidel. London, 1972. 152 p.
164. Cary J. W., Mayland H. E. The freezing of supercold water//Soil Scientific Society of American Proceed. 1972. № 36. P. 549—555.
165. O'Connel J. M. Cathodic protection of a hot Pipeline in frozen earth//Material Performance. 1977. № 5. P. 13—21.
166. Conway J. T. Theory and principles of electrode processes//Journal of Society of Chemical Industry. 1931. № 20. 316 p.
167. Conway E. Electrochemical Data. Elsevier. Amsterdam, 1952. 187 p.
168. Dans H. L. Alaskan defense line is completed//Pipe Line News. 1954. V. 16. № 12. P. 28—33.
169. Determann H. Lochfrass ist Taunschiffen//Korrosion. 1960. V. XIII. 40 s.
170. DIN 30670. Korrosionsschutznormen. PE und Duropalst Umhüllungen von Stahlrohren und Formstückchen. Berlin: Beuth Verlag, 1980. 21 s.
171. Dirksen C., Miller R. D. Phisical studies on deposited snow and ice//Soil Scientific Society of American Proceed. 1966. № 30. P. 168—173.
172. Eigen M., de Maeyer L. Self-dissociation and protonic change transport in water and ice//American Royal Society Proceed. 1958. 57 p.
173. Engell H., Forchhammer P. Über die Vöränderung des pH-Werte an Metallocberflächen bei Kathodischen Schutz in Meerwasser//Corrosion Science. 1965. V. 5. № 7. P. 479—488.
174. Ferguson H., Brown P. L., Dickey D. D. Phisical and mechanical properties of ice//Soil Scientific Society of American Proceed. 1964. № 28. P. 200—202.
175. Frankenthal R. P. Theoretical analysis of some problems in potential theory//Electrochemical Acta. 1971. № 16. 1845 p.
176. Funk D., Baechmann W. G. Shäden durch elektrolytische Korrosion//Technische Rundschau. 1973. № 36. S. 219—220.
177. Gatty P., Spooner F. Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals. Oxford, 1938. 75 p.
178. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, 1951—1952. P. 1829—1830.
179. Harrel D., Clark M. Analysis of Iron Corrosion Results//Petroleum Engineer. 1939. V. 11. № 1. P. 17—24.
180. Harrington E. L. Soil temperatures in Saskatchewan. Saskatchewan, 1928. 42 p.
181. Harris J. O. The effect of temperature between 10 and 90°C on the corrosion of mild steel in distilled water//8-th International Congress on Metallic Corrosion (ICMC). V. II. Frankfurt/Main, 1981. P. 1832—1837.
182. Helley J. Cold-room studies of frost action in soils//Highway Research Board Bulletin. 1953. № 71. P. 14—21.
183. Hersleb G., Schwenk W. Bedeutung und Messung des Potentials beim katodischen Korrosionsschutz//Werkstoffe und Korrosion. 1967. V. 18. № 10. XXXII. S. 889—893.
184. Heusler K. Electrochemical processes in fuel cells//Electrochemistry. 1958. № 62. 582 p.
185. Hoar T., Farratt T. The Anodic Characteristics of Mild Steel in Dilute Aqueous Soil Electrolytes//Corrosion Science. 1961. V. 1. 49 p.
186. Hoekstra P., Chamberlain E. Soil science. Electroosmosis in Frozen Soil//Nature. 1964. V. 203. № 4952. P. 1406—1407.
187. Holler H. D. Studies on galvanic couples//Corrosion. 1951. V. 7. № 2. P. 52—68.
188. Johnston T. S. Frigid pipe lining//Oil and Gas Journal. 1951. V. 50. № 27. P. 55—60.
189. Kasahara K., Adachi H. et al. Propositions of cathodic protection criterias for underground steel pipelines. Metallic Corrosion Proceedings//8-th International Congress on Metallic Corrosion (ICMC). V. II. Frankfurt/Main, 1981. P. 1838—1843.
190. Kehl G. R., Wilhelm E. I. Current Requirement for the Cathodic Protection of Steel in Dilute Aqueous Solution//Corrosion 1951. V. 156. № 5. P. 72—77.
191. Kirkow P. Das periodische Inlösungchen des Eisens im Erdreich//Werkstoffe und Korrosion. 1958. № 9. 196 s.
192. Kroese C. J., Meijers J. Cathodic protection of steel at higher temperature in cold aerial sea water and dry sand. Metallic Corrosion Proceedings//8-th International Congress on Metallic Corrosion (ICMC). V. II. Frankfurt/Main, 1981. P. 1304—1309.
193. Langelie W. The nature of metal in salt solutions//Journal of American Water Works Association. 1936. № 28. P. 1500—1521.
194. Logan K. H., Gradsky V. A. Soil-corrosion studies, 1930. Rates of Corrosion and pitting of bare ferrous specimens. Washington 1931. 142 p.
195. Lowett W. Insulating underground pipelines//Canadian Oil and Gas Journal. 1961. V. 14. № 9. P. 63—67.
196. Machu W. Schutz gegen Korrosion in der Erdölindustrie//Korrosion und Metallschutz. 1938. № 14. 324 s.
197. Murrmann R. P., Anderson D. M., Peek J. W. Highway Research Board//Special Report. 1970. № 115. P. 78—86.
198. Murrmann R. P., Hoekstra P., Bialkowski R. S. The physical aspects and the phase diagram of heavy water//Soil Scientific Society of American Proceed. 1968. № 32. P. 501—506.
199. Parsons R. Handbook of electrochemical constants. London, 1959. 314 p.
200. Peabody A. W. Special Challenge: cathodic protection on Trans-Alaska pipeline//Pipeline and Gas Journal. 1976. V. 203. № 12. P. 40—43.
201. Peabody A. W. Corrosion aspects of Arctic pipelines//Material performance. 1979. V. 18. № 5. P. 27—32.
202. Peabody A. W. Corrosion prevention at Arctic pipelines//Pipeline and Gas Journal. 1979. V. 206. № 11. P. 28—42.
203. Pourbaix M. Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Paris, 1945. 129 p.
204. Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris, 1969. 224 p.
205. Schwerdtfeger W. J., Mc Dorman O. N. Potential and current requirement for the cathodic protection of steel in soils//Corrosion 1952. V. 8. № 11. P. 391—399.
206. Shaperdas G., Uhlig H. Corrosion and corrosion control//Industry Ingineer of Chemistry. 1942. № 34. 748 p.
207. Speller F. H. Corrosion causes, prevention. N. Y.: Mc Grav Hill Book Co, 1935. 153 p.
208. Standard NASE RP-01-69. Recommend practices: Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems. New York, 1969. 25 p.
209. Steinrath H. Beurteilung des korrosionschemischen Verhaltens kalter und warmer Wässer//Gas and Wasserfach. 1956. № 97. S. 140—141.
210. Sudrabin L. P. Cathodic protection of steel surfaces in contact with water//Water and Seawage Works. 1948. V. 95. № 4. P. 24—52.
211. Sudrabin L. P., Ringer F. W. Some observations on cathodic protection criteria//Corrosion. 1957. V. 13. № 5. P. 81—87.
212. Tair W. F., Pittman C. M., Sturrock M. J. Testing of coal tar coating exposure in cold climates//Corrosion. 1957. V. 13. № 3. P. 61—64.
213. Thomas I. G., Nurse T. I. The anodic passivation of iron in solutions of inhibitive anions//British Corrosion Journal. 1967. V. 2. № 1. P. 36—41.
214. Wagner C. Contribution to the theory of cathodic protection//Journal of Electrochemical Society. 1952. V. 99. № 1. P. 1—12.
215. Wagner C. Development of the cathodic protection methods//Journal of Electrochemical Society. 1955. № 102. P. 632—636.
216. White W. E., King R. J., Coulson K. E. Preliminary observations on corrosion of carbon steel in permafrost//Corrosion. 1983. V. 39. № 9. P. 346—353.
217. Whitton W. J. The corrosion of Iron covered by a thin film of neutral salt solution//Trans. Faraday Society. 1950. № 46. 927 p.
218. Williams P. J. Properties of ordinary water-soil substances//Geotechnique. 1966. № 16. P. 187—208.
219. Wolynec S., Escalante E. Relation Between Corrosion Potential and Corrosion Rate of Steel in NaCl Stagnant Solution. Metallic Corrosion Proceedings//8-th International Congress on Metallic Corrosion (ICMC). V. I. Frankfurt/Main, 1981. P. 1838—1843.
220. Zimmerman J. R., Lasater J. A. Nuclear magnetic resonances relaxation studies of adsorbed water on silica gel//Journal of Physical Chemistry. 1958. V. 62. № 10. P. 1157—1163.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
ГЛАВА ПЕРВАЯ. ФАКТОРЫ КОРРОЗИОННОЙ ОПАСНОСТИ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ТРУБОПРОВОДОВ В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ И ГЛУБОКОПРОМЕРЗАЮЩИХ ГРУНТАХ	
1.1. Физико-химические коррозионные характеристики льда	7
1.2. Электрические характеристики промерзающего грунта	7
1.3. Коррозионные характеристики грунта в условиях его теплового взаимодействия с трубопроводом	13
1.4. Классификация опасности коррозионного разрушения подземных магистральных трубопроводов в Западной Сибири и на Крайнем Севере Российской Федерации	18
1.5. Коррозионная ситуация на трубопроводах Канады и Аляски	29
1.6. Выводы	42
ГЛАВА ВТОРАЯ. КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ В ГРУНТЕ И УСЛОВИЯ НАДЕЖНОСТИ НА КАТОДНО ЗАЩИЩЕННЫХ ТРУБОПРОВОДАХ ПРИ НИЗКИХ И ЦИКЛИЧЕСКИ ЗНАКОПЕРЕМЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	55
2.1. Стационарный потенциал коррозии и динамика коррозионных процессов на трубопроводах, проложенных в промерзающих обводненных грунтах	56
2.2. Влияние условий строительства северных трубопроводов на поляризационные характеристики и контроль коррозии при низких и циклически знакопеременных температурах	56
2.3. Особенности характера коррозионных разрушений стальных канадских трубопроводов	74
2.4. Выводы	117
ГЛАВА ТРЕТЬЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В РАЙОНАХ ВЕЧНОЙ МЕРЗЛОТЫ	120
3.1. Большеземельская тундра.....	122
Мерзлотная характеристика.....	125
Характеристика грунтов	125
Динамика промерзания и оттаивания.....	126
Динамика промерзания и оттаивания.....	128

3.2. Западная Сибирь и Ямало-Таймырский район	13
Мерзлотная характеристика	13
Характеристика грунтов	13
Динамика промерзания и оттаивания	13
3.3. Средняя Сибирь	13
Мерзлотная характеристика	13
Характеристика грунтов	13
Динамика промерзания и оттаивания	13
3.4. Забайкалье	14
Мерзлотная характеристика	14
Характеристика грунтов	14
Динамика промерзания и оттаивания	14
3.5 Восточная Сибирь и Чукотско-Камчатский район	14
Мерзлотная характеристика	14
Характеристика грунтов	14
Динамика промерзания и оттаивания	14
3.6. Якутско-Алданский район	15
Мерзлотная характеристика	15
Характеристика грунтов	15
Динамика промерзания и оттаивания	16
Выводы	16
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ	16
Список литературы	16

Всеволод Притула
КОРРОЗИЯ В МЕРЗЛОТЕ

Редактор *И. Артемова*

Дизайн обложки, обрисовка графиков *Д. Лушникова*

Верстка, набор таблиц *В. Нечаева*

Корректор *О. Кирьянова*

Притула В. В.

П77 Коррозия в мерзлote/Ред. И. Артемова. — Пермь: Книжная пло-
щадь, 2014. — 176 с.

Подписано в печать 28.03.2014. Формат 70×90/₁₆.

Гарнитура «BannikovaС». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 11. Тираж 700 экз. Заказ № 260-ОП/14

Издательство «Книжная площадь»

Адрес для писем: 614097, Пермь, а/я 10951.

E-mail: ivartoperm@yandex.ru.

Тел. 8-902-831-06-16.

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1».

428000, г. Чебоксары, пр. И. Яковleva, 15.

Тел.: 8(8352)28-77-98, 57-01-87

Сайт.: www.volga-print.ru