

УДК 622.692.4:620.197(075.8)

Ю.А. Иванов¹, e-mail: ta-ivanov@mail.ru; В.А. Колпаков¹, e-mail: kolpakov99@mail.ru; С.М. Чухланцев¹, e-mail: chuhlantsev@mail.ru;
В.П. Дмитриенко², e-mail: dvptsk@mail.ru; А.С. Маслов³, e-mail: a.maslov@gtt.gazprom.ru

¹ ООО «НПП ЭлектроХимЗащита» (Омск, Россия).

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск, Россия).

³ ООО «Газпром трансгаз Томск» (Томск, Россия).

БЕЗЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СУХИЕ ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ АВТОНОМНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ТРУБОПРОВОДАХ

В статье приведены результаты разработки альтернативных безэлектролитных электродов сравнения длительного действия (ЭСДД). Актуальность разработки обусловлена тем, что используемые в течение более полувека медно-сульфатные электроды (МСЭ) сравнения в системах катодной защиты трубопроводов изначально не были предназначены для использования на трубопроводах. Так сложилось, что на момент возникновения такой потребности других электродов не было. Принцип работы МСЭ, основанный на использовании насыщенного электролита в условиях длительной автономной эксплуатации в системах электрохимической защиты (ЭХЗ) трубопроводов, крайне отрицательно сказывается на сроке их службы и стабильности потенциала, особенно в грунтах с пониженной влажностью, содержащих хлорид-ионы, а также расположенных в зонах многолетней мерзлоты и глубокого промерзания почвы. Следует также отметить принципиальную несовместимость данных электродов с используемым в России методом вспомогательного электрода (ВЭ). Медь, попадая в грунт из МСЭ, оседает на поверхности ВЭ и приводит к его деградации. В результате получается, что ЭХЗ не тормозит, а ускоряет процессы коррозии. По данным внутритрубной дефектоскопии, в грунтах с высокой агрессивностью скорость коррозии составляет более 1 мм/год, в то время как возможности ЭХЗ в лабораторных условиях оцениваются величиной порядка 0,01 мм/год [7], а в производственных – 0,1 мм/год [2].

Ключевые слова: электроды сравнения длительного действия, электрохимическая защита, магистральный трубопровод, потенциал электрода, ошибка измерения, стабильность.

Электроды сравнения длительного действия (ЭСДД) являются основным опорным средством контроля эффективности электрохимической защиты (ЭХЗ) от коррозии подземных стальных сооружений, поэтому основным требованием, предъявляемым к ним, является стабильность (точность) нормируемого значения собственного потенциала в течение всего срока

эксплуатации магистральных трубопроводов (МТ).

Рекомендованная международным центром CEFRA COR [1] точность ЭСДД составляет ± 15 мВ (здесь и далее потенциалы приведены относительно хлор-серебряного электрода (ХСЭ)).

В работе [2] в качестве максимально допустимой величины суммарной ошибки измерений защитных потен-

циалов рассматривается 30–40 мВ. Обосновывается это тем, что данное значение ошибки в грунтах с высокой коррозионной агрессивностью может вызвать увеличение скорости коррозии на порядок и более.

В статье Н.Н. Глазова [3] в качестве пороговой величины предлагается рассматривать величину смещения потенциала используемых в настоящее время МСЭ на 60 мВ, после



которой электрод должен быть заменен. По техническим требованиям [4] допустимая основная погрешность (при изготовлении) используемого в настоящее время на трубопроводах медно-сульфатного ЭСДД не должна превышать 20 мВ, а дополнительная за 90 сут – 30 мВ, при этом суммарное смещение МСЭ за 90 дней может составить 50 мВ. Требуемый срок службы – не менее 15 лет.

Принцип работы МСЭ, основанный на использовании насыщенного электролита, изначально не предполагал их автономную длительную эксплуатацию в системах электрохимической защиты (ЭХЗ) трубопроводов. Поскольку при установке электрода в грунт на границе «электрод – грунт» возникает градиент концентрации, под действием которого потенциалопределяющие ионы меди из корпуса электрода переходят в грунт (выщелачивание), что приводит к уменьшению их концентрации в объеме электрода, а это, в свою очередь, согласно уравнению Нернста [5] – к дрейфу собственного потенциала электрода.

Кроме того, грунт может содержать различные соли, в том числе более активные, чем CuSO_4 , используемый в МСЭ. Особенно опасны хлорид-ионы, которые способны активно проникать в электрод и «выдавливает» из него CuSO_4 ,

кратно сокращая срок его службы. Для увеличения срока службы МСЭ предложен ряд методов с использованием загустителей, ионообменных мембран, двухкамерных конструкций [5], твердотельных электролитов [6].

Заявленный длительный срок эксплуатации 30 лет при высокой точности ± 5 мВ имеют электроды типа СТЭЛС (США), использующие твердотельный электролит [5]. Однако применение в данных электродах датчика сернистого водорода, влагозадерживающей мембраны, ловушки ионов хлора и сернистого водорода привели к существенному усложнению и удорожанию данного электрода, что представляется недостаточно обоснованным, поскольку такая точность потенциала для ЭСДД является избыточной. Недостатком данного электрода является также то, что его применение предполагает предварительное ранжирование грунтов по содержанию хлоридов, влажности и влагонасыщению.

К недостаткам МСЭ следует также отнести деградацию датчика поляризации (ДП) из-за оседания на его поверхности меди, попадающей из корпуса электрода в грунт [3], вследствие чего его потенциал смещается на сотни милливольт в плюс. Для минимизации данного явления расстояние между МСЭ и ДП следует увеличить, а для умень-

шения омической составляющей погрешности – уменьшить.

По результатам проведенной в 2015–2016 гг. проверки на трубопроводах в различных регионах Западной Сибири около 60 МСЭ различных производителей со сроком эксплуатации 7–10 лет выявлено, что только 5 % электродов соответствуют заявленным параметрам (смещение не более 20 мВ). Потенциалы всех остальных электродов смещены в минус на 60–600 мВ при средней скорости $5 \div 50$ мВ/год. Проверка показала также, что более половины потенциалов датчиков поляризации вследствие омеднения смещены в плюс до 400 мВ.

В результате такой ситуации по данным внутритрубной дефектоскопии скорость коррозии достигает до 1,5 мм/год, в то время как в лабораторных условиях она составляет не более 0,01 мм/год [7], а в производственных условиях при исправных МСЭ и ДП оценивается значением 0,1 мм/год [2].

Использование МСЭ в качестве электрода сравнения переносного (ЭСП) трассового применения также вызывает сложности, так как для обеспечения его точности необходимо заправлять электрод свежим купоросом перед каждым выездом на полевые замеры.

Стоимость МСЭ сравнения может различаться на порядок в зависи-

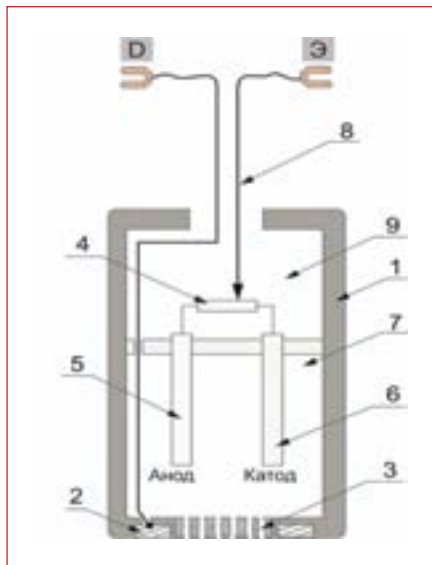


Рис. 1. Схематическое изображение электрода СЭС-2

мости от сложности конструкции и достигает около 15 тыс. руб., что немаловажно для изделий массового применения. Существенные усложнения МСЭ пока не привели к приемлемому соотношению их цены и качества.

БЕЗЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ СУХОЙ ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ СЭС-1

Возможность постановки задачи создания безэлектролитного электрода обусловлена появлением цифровых приборов с большим входным сопротивлением до 10 МОм с входным током порядка 0,1 мкА. Это позволило снизить требования к степени их неполяризуемости и значению переходного сопротивления и, соответственно, упростило формирование потенциалопределяющих условий непосредственно в грунте.

Данный способ впервые реализован в безэлектролитном (сухом) электроде сравнения СЭС-1 [8], выполненном в виде соединенных между собой балластным резистором катода из пористой легированной стали (нержавеяка, N) и анода из нелегированной, обычной стали (ст. 3). При этом измерительный провод подключен к катоду, который и является собственно ЭС. Формирование псевдоэлектролита

из влажного грунта достигается путем пропускания через него постоянного тока, вызванного разностью потенциалов между полуэлементами электрода.

Электрод благодаря отсутствию электролита прост конструктивно, имеет низкую стоимость, не вызывает деградацию ВЭ, не приводит к загрязнению почвы, устойчив к циклам промерзания и пересыхания, а малые габариты (Ø35 мм) и механическая прочность позволяют устанавливать его на глубину укладки трубы вручную без привлечения тяжелой техники в предварительно подготовленный канал, в том числе в зимнее время.

Однако отсутствие электролита привело в целом к теоретически ожидаемому недостатку данного электрода – зависимости его потенциала от физико-химических параметров грунта, прежде всего от влажности и кислотности. Это обусловлено тем, что одним из конструктивных «материалов» электрода является «ненормированный» грунт, а сама потенциалопределяющая система является открытой.

БЕЗЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ СУХОЙ ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ СЭС-2

При сохранении достоинств предшественника в электроде СЭС-2 достигнуто существенное снижение зависимости потенциала от внешних условий благодаря установке полуэлементов электрода в корпус с наполнителем на основе гипса, замене балластного токозадающего резистора на потенциометр и подключению измерительного провода к движку потенциометра. Электрод СЭС-2 (рис. 1) содержит цилиндрический корпус (1), в дно которого установлены датчик поляризации (2) и на минимальном расстоянии от него – влагопроницаемая мембрана (3), соединенные между собой потенциометром (4), цинковый анод (5) и катод (6) из нержавеющей стали, установленные в наполнитель (7), измерительный провод (8) с клеммным наконечником «Э», подключенный к движку

потенциометра (4), и провод с клеммой D, подключенный к датчику поляризации (2). Электрическая схема электрода защищена герметиком (9).

По принципу работы электрод СЭС-2 аналогичен СЭС-1: псевдоэлектролит, как и в СЭС-1, формируется из влаги грунта путем пропускания через него постоянного тока от внутреннего микрогенератора длительного действия, образованного полуэлементами электрода. Минимальная пористость наполнителя позволила сделать уровень влажности в «реакционном объеме» независимым от влажности внешней среды (грунт, вода), при этом стабилизируется и концентрация водорода, которая определяется не внешним, а «собственным» водородом.

Потенциометр, выполняющий роль регулируемого делителя напряжения между анодом и катодом, является многофункциональным и, прежде всего, позволяет исключить основную (технологическую) погрешность путем заводской калибровки 1 электрода по образцовому хлор-серебряному электроду (ОХСЭ). В случае использования МСЭ при смещении его потенциала, превышающего допустимое значение, эксплуатационщикам приходится делать непростой выбор [3] между заменой электрода и усложнением проведения замеров. Замена электрода – затратное мероприятие, особенно в труднодоступных регионах, а усложнение замеров, вызванное необходимостью определения смещения потенциала и внесением поправок в результаты измерений, приводит к существенному снижению производительности, что также является немаловажным в полевых условиях.

Потенциометр может быть выносным с установкой на панель КИП, что позволяет проводить калибровку 2 при установке электрода в целях исключения возможного смещения потенциала, вызванного спецификой грунта (солями, рН и т. д.) в данном месте. Потенцио-

0+

нефть и газ. ХИМИЯ

19-я специализированная выставка современных технологий и оборудования для нефтяной, газовой и химической промышленности

в рамках выставки

IV Пермский нефтегазовый форум

10-13
октября
2017

Генеральный
партнёр выставки
Группа организаций
ПАО «ЛУКОЙЛ»
в Пермском крае



ВЫСТАВОЧНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
**ПЕРМСКАЯ
ЯРМАРКА**



Официальная
поддержка:
Правительство
Пермского края

Торгово-выставочный центр:
614094, г. Пермь,
шоссе Космонавтов, 59
+7 (342) 264-64-15
www.oilperm.ru

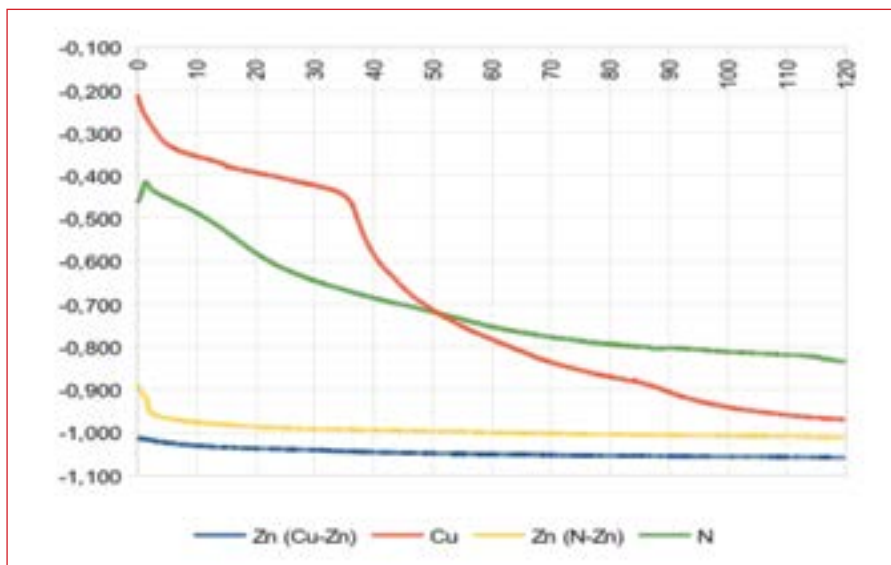


Рис. 2. Зависимость потенциалов (В) полуэлементов электродов от времени (5 сут) 1-го (Cu-Zn) и 2-го (N-Zn) типов

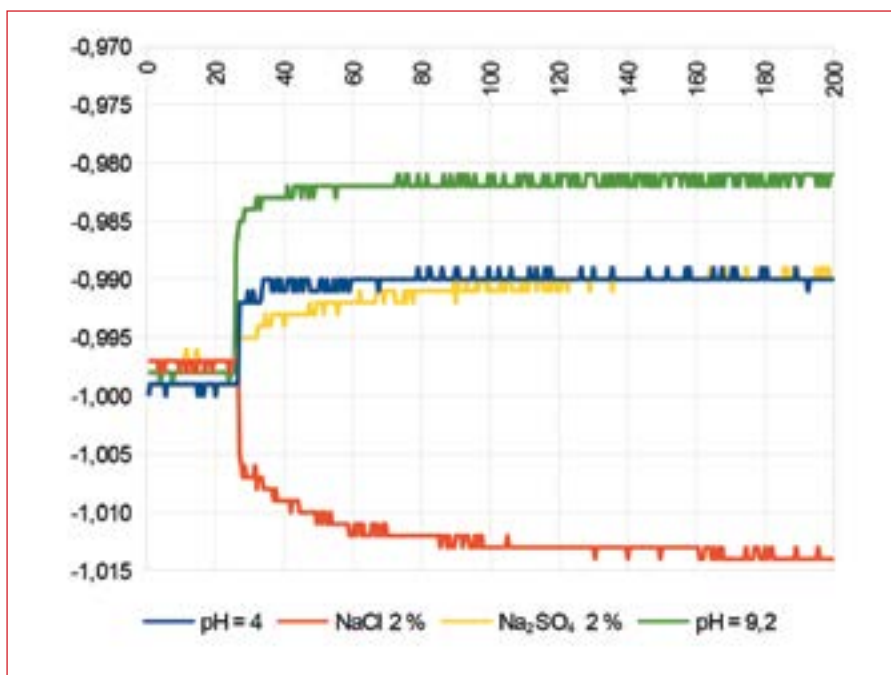


Рис. 3. Влияние pH и природы растворов на потенциалы электродов 1-го типа

метр позволяет также при необходимости проводить калибровку 3 (периодическую) для исключения смещения потенциала, вызванного «старением» электрода.

Калибровка электрода может рассматриваться как «корректировка ноля» измерительного прибора, поскольку, по сути, прибор и ЭС являются единым средством измерения (СИ). При этом определять и учитывать значение смещения по-

тенциала ЭС не надо – достаточно скорректировать «ноль» обычной регулировкой потенциометра по ЭСП.

Такая калибровка позволяет, в принципе, устранить все дополнительные систематические погрешности, в том числе вызванные спецификой грунта на конкретном месте установки электрода и его «старением» в процессе длительной эксплуатации.

Потенциометр, встроенный в переносную модификацию электрода СЭС-2, позволяет также проводить корректировку его «ноля» по ОХСЭ непосредственно перед выездом на трассовые измерения. По результатам испытания и эксплуатации смещение потенциала при этом составляет порядка ± 2 мВ/мес.

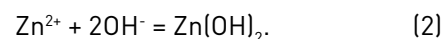
Потенциал электрода СЭС-2, состоящего из электроотрицательного металла – цинка и значительно менее электроотрицательного – нержавеющей стали, находящихся в контакте, определяется электродным потенциалом наиболее электроотрицательного металла.

В рассматриваемом электроде будут протекать две основные сопряженные реакции:

- на аноде (цинк) – электроокисление цинка:



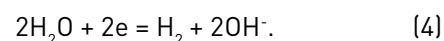
Ионы цинка взаимодействуют с гидроксид-ионами с образованием труднорастворимого соединения по реакции



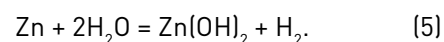
На катоде (нержавеющая сталь) в сильноокислых грунтах происходит восстановление водорода



а в нейтральной и щелочной средах – восстановление воды



Суммарная реакция, протекающая в электроде, в нейтральной и щелочной средах, имеет вид:



При таком механизме происходит окисление цинка с последующим образованием труднорастворимого соединения $\text{Zn}(\text{OH})_2$, образующего осадок на поверхности цинкового электрода, а также расходуются

ионы OH^- и H^+ . При этом равновесие реакции (6) сдвигается вправо.



Поскольку потенциал данного электрода определяется электродным потенциалом цинка, его можно оценить, используя соотношения:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{2F} 2,3 \lg a_{\text{Zn}^{2+}} =$$

$$= \text{const} + 0,0295 \lg \frac{\text{ПР} a_{\text{H}^+}^2}{K_w^2} \quad (7)$$

$$E = \text{const} + 0,0295 \lg \frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{10^{-28}} -$$

$$- 0,059 \text{ pH} \quad (8)$$

или

$$E = \text{const}^* - 0,059 \text{ pH} \quad (9)$$

где $0,0295 = 2,3 \frac{RT}{2F}$; $\text{ПР} = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$ – произведение растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$; при 25°C $\text{ПР} = 1,2 \cdot 10^{-17}$; $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ – ионное произведение воды; при 25°C $K_w = 10^{-14}$.

Величина const определяется значением стандартного потенциала цинка.

Анализ уравнения показывает, что потенциал электрода определяется активностью ионов, участвующих в электродных реакциях, линейно зависит от pH электролита и сдвигается в отрицательную сторону при его увеличении. Согласно уравнению (8) интервал изменения потенциала может составлять от $-0,8$ до $-1,14$ В при изменении pH от 4 до 10. Так как в процессе работы электрода расходуются ионы H^+ и OH^- и используется твердотельный пористый электролит, на потенциал электрода существенное влияние будут оказывать диффузионные явления.

На потенциал электрода СЭС-2 будут влиять и другие факторы, такие как, например, структура осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и структура гипса, кинетика электрохимических реакций, протекающих на электродах, и т. д. Протекание тока (тока коррозии цинка) и наличие диффузии делает электрохимический процесс,

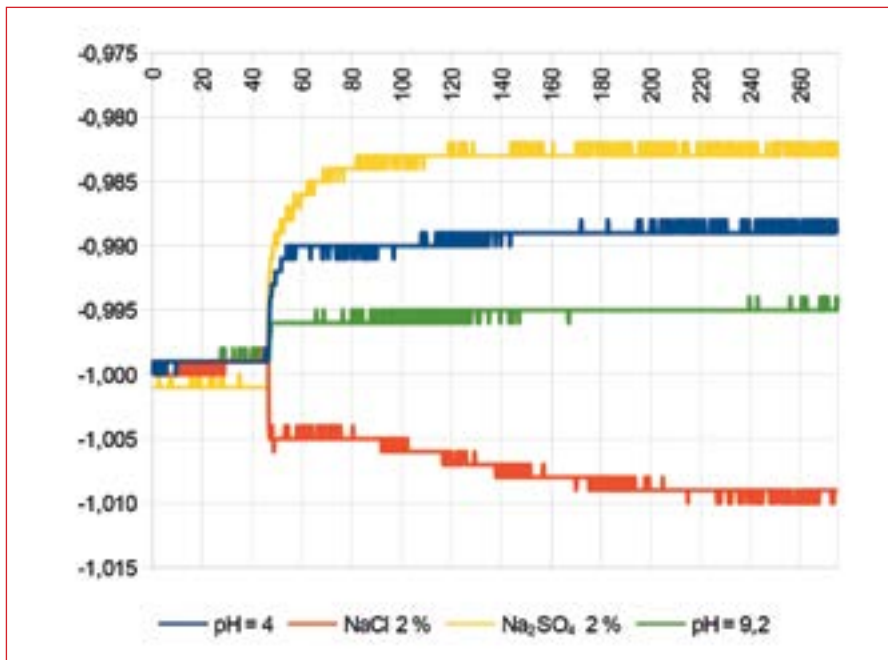


Рис. 4. Влияние pH и природы растворов на потенциалы электродов 2-го типа

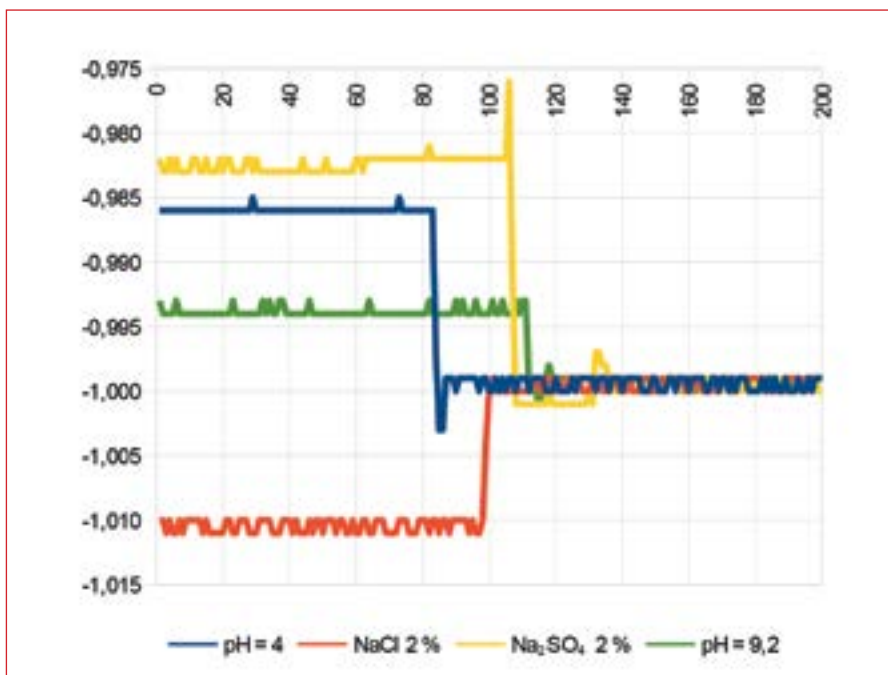


Рис. 5. Корректировка влияния pH и природы растворов на потенциал электродов по рис. 4 (калибровка 2)

протекающий в электроде, неравновесным. Через некоторое время после начала работы электрода должен установиться стационарный процесс, которому будет соответствовать определенное значение стационарного потенциала. Стационарный процесс ($E, I = \text{const}$) установится тогда, когда анодный и катодный токи станут равными по

абсолютной величине. При этом, теоретически, за один год масса осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на цинковом электроде составит примерно $0,323 \text{ г Zn}(\text{OH})_2$, а количество водорода, возникающего на втором электроде, – 80 см^3 . Причиной нарушения стационарности процесса и, соответственно, смещения потенциала электрода теоретически могут

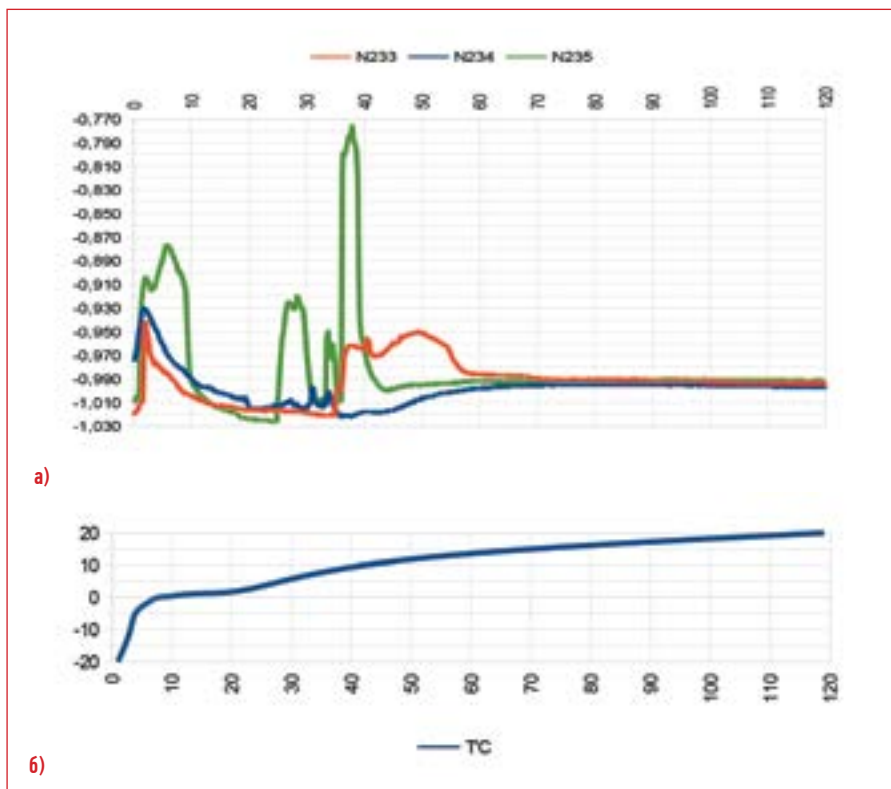


Рис. 6. Зависимость изменения потенциала (а) и температуры (б)

стать диффузионные затруднения при протекании реакций, связанные с подводом в «реакционную зону» ионов OH^- и удаление из нее водорода. Однако возникновение данной ситуации за счет конструктивных и технологических решений практически сведено к нулю.

Лабораторные испытания в течение двух лет в типовых модельных грунтах, различающихся содержанием солей (до 2%), кислотностью (рН 4–10), влажностью (3–100%), а также удельным сопротивлением (5–1000 Ом/м), показали, что диапазон потенциалов полуэлемен-



Рис. 7. Результаты экспозиции электродов СЭС-2 в течение 175 сут

тов электрода СЭС-2 составляет -900 – -1030 мВ, а смещение установленного номинального значения -1000 мВ не превышает ± 15 мВ. При этом толщина осадка на электродах составила порядка 0,1 мм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика исследований основана на анализе динамики изменения потенциалов полуэлементов и собственно электрода СЭС-2 в различных условиях, моделирующих возможные условия эксплуатации. При этом в качестве регистратора использовался многоканальный компьютеризованный испытательный стенд «Полигон-8» с восемью независимыми каналами измерений и разрешением $\pm 0,5$ мВ разработки ООО «НПП «Электрохимзащита» (г. Томск). Для измерения малых значений смещения потенциалов и проведения контрольных измерений использовался цифровой вольтметр В7-38 с разрешением 0,1 мВ. Входное сопротивление измерительного канала стенда «Полигон-8» и вольтметра – не менее 10 МОм. Вольтметр и ОХСЭ имеют действующие свидетельства о поверке. Гальваническая связь между испытуемой средой и ОХСЭ, установленным в насыщенный раствор KCl, осуществлялась с помощью электролитического мостика. При выполнении работ руководствовались требованиями ПАО «Газпром» к ЭС [4], а также методическими подходами к оценке параметров, изложенными в [3]. С учетом безэлектродной специфики электрода исследованы также влияния влажности, температуры, кислотности грунта, содержания в нем солей при пониженных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытывались электроды СЭС-2 с полуэлементами Cu-Zn и N-Zn. При этом значение потенциометра выбрано равным 50 кОм исходя из экономии «жертвенного» анода в целях увеличения срока его службы и электрода в целом, а также

Результаты влияния факторов на электроды

| Факторы | Смещение потенциала ±ΔE, мВ | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| | Cu-Zn | N-Zn |
| 2 % NaCl | -12 | -9 |
| 2 % Na ₂ SO ₄ | 8 | 16 |
| pH = 4,1 | 8 | 10 |
| pH = 9,8 | 18 | 10 |
| Размах ΔE | 30 | 25 |
| Рекомендации | Морская вода | Щелочные грунты |

обеспечения диапазона регулирования потенциала электрода. При этом переходное сопротивление составляло не более 12,5 кОм, что удовлетворяет требованиям [4]. Нормируемое значение потенциала выбрано равным -1000 ± 1 мВ. Это значение соответствует регламентируемому значению поляризационного потенциала и позволяет дополнительно минимизировать токи через электрод и, соответственно, снизить требования к его неполяризуемости и переходному сопротивлению. Кроме того, «кру-

гая цифра» повышает удобство в работе. «Ошибка опыта» в экспериментах не превышала ±0,5 мВ.

ВЫХОД НА РЕЖИМ (КАЛИБРОВКА 1)

По четыре электрода с полуэлементами Cu-Zn (1-го типа) и N-Zn (2-го типа) были установлены в водопроводную воду (pH = 7, t = 20 °C), время экспозиции – 5 сут. На рис. 2 приведены усредненные зависимости выхода потенциалов полуэлементов данных электродов на стационарный режим.

Замедленность выхода на стационарность обусловлена наличием омического сопротивления между ними. При этом потенциал катода смещается не в сторону анода, как положено теоретически, а в минус, что, по-видимому, связано с тем, что его наводороживание «своим» водородом становится преобладающим.

Из рассмотрения рис. 2 следует также, что более предпочтительно выглядят электроды 2-го типа (N-Zn), поскольку динамика катода из нержавеющей стали (N) не имеет



Россия, 620017, г. Екатеринбург,
пр. Космонавтов, 18
тел./факс: +7(343)270-87-00
+7(343)270-87-10 (размещение заказа),
+7(343)380-02-32 (дирекция по продажам)
www.uralinteh.com

АО "УРАЛИНТЕХ"

АО "УРАЛИНТЕХ" выпускает наукоемкую продукцию из цветных и драгоценных металлов; имеет сертификат соответствия ISO 9001:2008. Научный потенциал подтвержден 13 патентами.

Для газовой отрасли разработаны и выпускаются малорастворимые заземлители АЗК-ОП и АЗК-МП, которые **включены в Реестр оборудования ЭХЗ ОАО «Газпром»**. Специфика предприятия позволяет производить легкие, малогабаритные, удобные при монтаже заземлители, работающие в любых грунтах, в т.ч. в условиях блуждающих токов в течение не менее:

- 50 лет – в грунте;
- 35 лет – в водной, в том числе морской, среде.

Преимущества АЗК-МП и АЗК-ОП

- малые габариты (1200x Ø0,06) мм и масса (не более 3,5 кг) позволяют вести монтаж подповерхностных и глубинных заземлений:
 - ручную;
 - с применением средств малой механизации;
 - на малой площади (в стесненных условиях, например, на компрессорных станциях);
- высокая степень заводской готовности:
 - существенно сокращает затраты при монтаже;
 - повышает надежность герметизации контактных узлов и заземлителя в целом;
- заземлители с металлическим покрытием – АЗК-МП:
 - применимы в условиях повышенного уровня наведенных переменных токов.

«горба», что говорит об отсутствии побочных реакций, которые могут дестабилизировать потенциал электрода. Кроме того, она более пологая, и установившееся значение потенциала является более положительным, благодаря чему увеличивается диапазон регулирования его собственного потенциала при калибровке. Это повышает «живучесть» (запас прочности) электрода в случае выхода из диапазона регулирования при калибровке.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ (КАЛИБРОВКА 2)

Четыре электрода 1-го типа, гальванически связанные электролитическими мостиками с ОХСЭ, были установлены в свои емкости с водопроводной водой ($pH = 7$, $t = 20$ °С). После выхода на режим и проведения калибровки 1 водопроводная вода в каждой емкости без остановки процесса была одновременно заменена на растворы $NaCl$ (2 %), Na_2SO_4 (2 %), с $pH = 4$ и $pH = 10$. Регистрация продолжалась до установления на электродах стационарных потенциалов. Аналогичный эксперимент был проделан и с электродами 2-го типа.

Рис. 3, 4 и результаты их обработки (табл.) указывают на то, что электроды обоих типов достаточно устойчивы к наиболее популярным природным факторам. Максимальные смещения потенциала для электродов 1-го типа составляют от -12 до 18 мВ (размах $\Delta E = 30$ мВ), для 2-го типа – от -9 до 16 мВ (размах $\Delta E = 25$ мВ), но при этом существенно отличаются по наиболее «влиятельному» фактору. Так, для 1-го типа это $pH = 9,8$, а для 2-го типа $pH = 7$ (2%-й раствор Na_2SO_4). Исходя из этого может быть рекомендовано применение электродов 1-го типа в морской воде, а 2-го типа – в щелочных грунтах, характерных для регионов Западной Сибири (до $pH = 10$).

Быстрая реакция электродов на естественные факторы (порядка

100) является важным обстоятельством, поскольку позволяет сразу после установки электрода в грунт (морскую воду) оперативно провести калибровку 2.

С точки зрения ЭХЗ неважно, чем вызвано смещение потенциала, – важно его скорректировать, при этом нет нужды проводить рэнжирование грунтов для выбора соответствующей модификации электрода, как рекомендовано для электродов STELS [6].

При использовании в качестве ЭСДД на стратегически важных и повышенной опасности объектах рекомендуется запломбировать регулятор ЕЭС после выполнения калибровки 2. На рис. 5 приведен пример такой калибровки с точностью $\pm 0,5$ мВ на четырех электродах N-Zn после того, как их потенциалы «разбежались» в моделированных грунтах с различными естественными факторами.

Устойчивость к низким температурам. Электроды в пассивном термостате были заморожены (с термопарой по центру) до -20 °С и установлены в ванну с водопроводной водой. Экспозиция – 120 ч до установления комнатной температуры 20 °С. Из рис. 6 видно, что электроды практически сохраняют работоспособность при -20 °С и по мере повышения температуры их потенциалы становятся равными своему нормированному значению.

Влияние влажности грунта. В течение 3 мес проводили экспозицию электродов с пористым керамическим и пластмассовым с мембраной корпусами, помещенных в герметично закрытые емкости, заполненные песком с влажностью 3 и 5 %, соответственно.

При этом незначительное смещение потенциала в плюс (12 мВ) наблюдалось только при влажности 3 %, однако потенциал восстановился через сутки после установки электродов в воду.

СРОК СЛУЖБЫ (КАЛИБРОВКА 3)

Теоретически (по Фарадею) срок службы данного электрода, рассчитанный по расходу «жертвенного» анода на генерацию тока, – порядка 10 лет на 1 мм его толщины – может быть соизмеримым со сроком службы трубы.

Лабораторные исследования и опытная эксплуатация выявили незначительный тренд смещения потенциала электродов СЭС-2 в плюс в первые месяцы работы с последующей стабилизацией. Это следует также из рис. 7, на котором приведены результаты квалификационных испытаний четырех электродов СЭС-2 (№ 217–220) в Cu-Zn исполнении, проведенных в лаборатории ЭХЗ «ВНИИГАЗа». В связи с этим рекомендуется проводить обязательную калибровку 3 через 5–6 мес после установки электрода в грунт.

В течение двух лет наблюдения тренд смещения потенциалов четырех электродов после калибровки 3 не выявлен при отклонениях ± 9 мВ, имеющих случайный характер, слабо коррелирующий с температурой в помещении.

Практически прямолинейное смещение усредненного значения потенциалов четырех электродов за 100 сут составило порядка 30 мВ в плюс, после чего установилось стабильное значение 995 ± 5 мВ. При заморозке до -20 °С (130-е сут) потенциалы трех электродов сместились в минус, а одного электрода – в плюс. Тем не менее потенциалы всех четырех электродов после оттаивания смещаются к значению, установившемуся перед заморозкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана и подтверждена пригодность безэлектролитных сухих электродов сравнения типа СЭС-2 для длительной автономной эксплуатации в системах ЭХЗ трубопроводов. Электроды обладают необходимой точностью потенциала в различных условиях эксплуатации, устойчивы к низким температурам

и пониженной влажности грунта. Малые габариты и прочность позволяют оперативно устанавливать электрод вручную без привлечения сложной техники. Простота конструкции обуславливает его относительно низкую стоимость. Принципиально новой является возможность корректировки потенциала в целях установления его нормированного значения. Это позволяет исключить систематические погрешности, вызванные не-

воспроизводимостью технологии, спецификой грунта на месте установки, а также старением электрода в процессе эксплуатации. Проведенные длительные испытания и апробация указывают на то, что благодаря наличию корректировки возможного смещения потенциала в процессе эксплуатации и отсутствию электролита срок службы электрода СЭС-2 может составить десятки лет. При этом нет опасности деградации ВЭ, загрязнения почвы

и грунтовых вод токсичной медью и в целом снижаются затраты на эксплуатацию ЭХЗ. Важно отметить, что для минимизации омической составляющей погрешности изменений ВЭ может быть установлен вплотную к мембране электрода. Кроме того, упрощается использование электрода в качестве переносного – необходимая точность достигается не заменой электролита, а простой корректировкой потенциала по образцовому ХСЭ.

Литература:

1. Recommendation PCRA 005, May, 2007 – Rev. 1 (CEFRACOR), Recommendation for the verification of reference electrode.
2. Никулин С.А. Повышение эффективности предотвращения коррозии нефтегазопроводов на основе оптимального регулирования режимов работы станций катодной защиты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ухта, 2015. 22 с.
3. Глазов Н.Н. Технические требования к медно-сульфатным электродам сравнения и некоторые аспекты их эксплуатации // Коррозия ТНГ. 2014. № 1. С. 84–95.
4. Технические требования к электродам сравнения для определения потенциалов стальных сооружений. М., 2015.
5. Енин А.А. Медносульфатные неполяризуемые электроды сравнения. Обзор с комментариями [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.enes26.ru/Files/MES.pdf (дата обращения: 10.04.2017 г.).
6. СТЭЛЗ. Трубопроводные системы и технологии. Комплексные решения для противокоррозионной защиты стальных трубопроводов. Каталог продукции. 2016 г.
7. Хижняков В.И. Развитие научных основ, разработка и реализация новых критериев эффективности электрохимической защиты трубопроводов от коррозии: дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 2010. 357 с.
8. Пат. РФ № 2499270. Способ измерения поляризационного потенциала подземного металлического сооружения / Маркелов В.А., Михаленко В.А., Исаев О.А., Маслов А.С., Кудашкин Ю.А., Иванов Ю.А., Назаров Б.Ф., Чухланцев С.М. Заявл. 19.06.2012; публ. 20.11.2013., Бюл. № 32.

Защита от коррозии

- подземных трубопроводов (нефте-, газо-, водопроводов)
- подземных резервуаров
- иных подземных металлоконструкций

ПИ® ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
Промизоляция
www.ruiz.ru

- ЛИТКОР
- ЛИТКОР-НИ
- ЛИТКОР-НИ-АРМ
- ПИРМА
- РУИЗ-АРМ
- ЛИТКОР КМ

- Просто
- Быстро
- Надежно