

В.В. Першуков¹¹ ЗАО «Производственная компания «Химсервис» имени А.А. Зорина» (ЗАО «Химсервис») (Новомосковск, Россия).

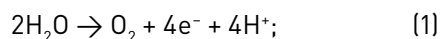
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ АНОДНЫХ ЗАЗЕМЛИТЕЛЕЙ

С развитием современных технологий, а также с появлением возможности закупать рабочие элементы для анодов на мировом рынке появилось большое количество новых анодных заземлителей из разных материалов. При этом заявленные технические характеристики даже однотипных материалов у разных производителей могут сильно отличаться. Создавшаяся ситуация ставит перед проектными организациями и специалистами по противокоррозионной защите непростую задачу выбора наиболее подходящих анодных заземлителей для конкретных условий эксплуатации. В статье представлен анализ эксплуатационных свойств основных материалов анодных заземлителей. На основании ограничений, присущих каждому материалу, приводится рекомендуемая область их применения. Рассмотрены, в частности, такие материалы, как смешанные металлоксиды, диоксид марганца, графит, ферросилид и магнетит.

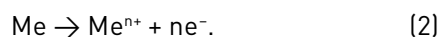
Анодные заземлители (АЗ) предназначены для использования в качестве малорастворимых элементов установок катодной защиты от коррозии магистральных трубопроводов и других подземных металлических сооружений. Основное назначение АЗ – обеспечить стекание защитного тока в грунт. Как известно, в металлах электропроводность осуществляется за счет электронов, поэтому ток в металлах по носителям заряда называется электронным. В электролитах носителями зарядов являются ионы, поэтому ток в электролитах называется ионным. За счет протекания электрохимических реакций на анодном заземлении происходит преобразование электронного тока в ионный.

При этом на анодном заземлении возможно протекание следующих реакций:

1) образование кислорода из воды грунтового электролита:



2) реакция растворения материала анода:



Классификация анодных заземлителей на глубинные, подповерхностные и протяженные указывает на особенности их конструкции и способ установки (монтажа), в то время как область их применения определяется в первую очередь материалом рабочего электрода заземлителя.

В качестве анодного материала может использоваться любой токопроводящий материал. В зависимости от вклада реакции (2) в процесс преобразования электронного тока в ионный материалы АЗ подразделяются на:

- растворимые;
- нерастворимые;
- малорастворимые.

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ *Растворимые*

В качестве растворимых анодных материалов еще недавно широко применялись сплавы на основе железа в виде отходов труб, рельсов и т.п. Скорость анодного растворения железа составляет около 10 кг/А·год. При использовании заземлителей из растворимых материалов очень сильно загрязняются ионами железа грунтовые воды. Дополнительным негативным фактором является отсутствие электропроводности у продуктов растворения таких АЗ, что очень быстро приводит к их неработоспособности. В настоящее время данные материалы запрещены к применению.

Нерастворимые

При стекании тока с нерастворимых (инертных) анодов на их поверхности происходит в основном выделение кислорода по реакции (1),

растворение материала анода по реакции (2) практически отсутствует. К инертным материалам относятся материалы платиновой группы, которые вследствие дефицитности и высокой стоимости на практике применяются в виде тонких оксидных покрытий на подложках из коррозионно-стойких электропроводящих (вентильных) материалов. Общепринятое международное название – Mixed Metal Oxide (MMO).

Поскольку на поверхности нерастворимых анодов протекает только реакция (1), потенциал анода необходимо сместить в положительную область до потенциала выделения кислорода, т. е. увеличить напряжение источника тока. В процессе эксплуатации необходимо контролировать уровень потенциала анода, поскольку в качестве подложки чаще всего используется титан. При потенциале около 7,5 В происходит разрушение оксидной пленки титана с интенсивным растворением титановой подложки и выходом из строя анодного заземлителя. Вследствие этого использование нерастворимых материалов в качестве точечных (поверхностных и глубинных) АЗ для установки в грунтах с сопротивлением более 10 Ом·м нецелесообразно. Такие материалы хорошо зарекомендовали себя в химической промышленности, а также для защиты морских платформ и судов. Оптимальной областью применения являются высокоагрессивные среды и морская вода с низким удельным сопротивлением. Также возможно использование MMO-материалов с учетом ограничений по напряжению в виде проволоки с коксовой засыпкой в качестве протяженных гибких анодов.

Малорастворимые

Наибольший интерес представляют анодные заземлители из малорастворимых материалов, для которых соотношение «срок службы/стоимость» наиболее оптимально [1]. К малорастворимым анодным ма-

териалам относятся ферросилид, магнетит и все графитсодержащие материалы. Сейчас на рынке появился новый материал – диоксид марганца.

Среди малорастворимых материалов наибольшую скорость анодного растворения имеет **графит** – до 1,2 кг/А·год. На графитовых электродах анодные реакции более сложные, и дополнительно происходит окисление углерода с образованием газа:



Графитсодержащие материалы обладают такими существенными недостатками, как подверженность «холодному горению» (когда на поверхности анода образуется газ по реакции (3), вызывающий резкое увеличение переходного сопротивления), высокое продольное сопротивление графита, низкая рабочая плотность тока, высокая чувствительность к влажности грунта. Возникают сложности в оценке скорости анодного растворения таких материалов ввиду наличия в материале неэлектропроводящих связующих. В зависимости от используемых связующих материалы делятся на жесткие (графитопласты) и гибкие (графитонаполненные полимеры или резина). При превышении рекомендуемой плотности тока полимеров или резины происходит интенсивное выделение кислорода, что приводит к деструкции полимерной матрицы и разрушению таких материалов (рис. 1). Кроме того, графитопласт обладает очень высокой хрупкостью (рис. 2). Данные недостатки сдерживают широкое применение графитсодержащих материалов для изготовления анодных заземлителей. Однако благодаря гибкости некоторых составов материала они нашли применение в качестве протяженных анодов, для которых требуется низкая плотность тока. Аноды из **диоксида марганца** получают осаждением данного соединения на подложку из вентильного ме-



Рис. 1. Деструкция полимера



Рис. 2. Разрушение анодного заземлителя при транспортировке

талла – титана. По конструкции они схожи с анодами MMO. Материал имеет достаточно низкую скорость растворения – до 0,04 кг/А·год. Технология нанесения не позволяет получать достаточную толщину покрытия, что обуславливает малый ресурс данных анодов. Вследствие того что используется титановая подложка, данные аноды имеют упомянутое ограничение потенциала на уровне 7,5 В. Кроме того, очень велика вероятность отслаивания материала от подложки. Целесообразность применения анодов (их работоспособность в реальных условиях эксплуатации) на данный момент не доказана.

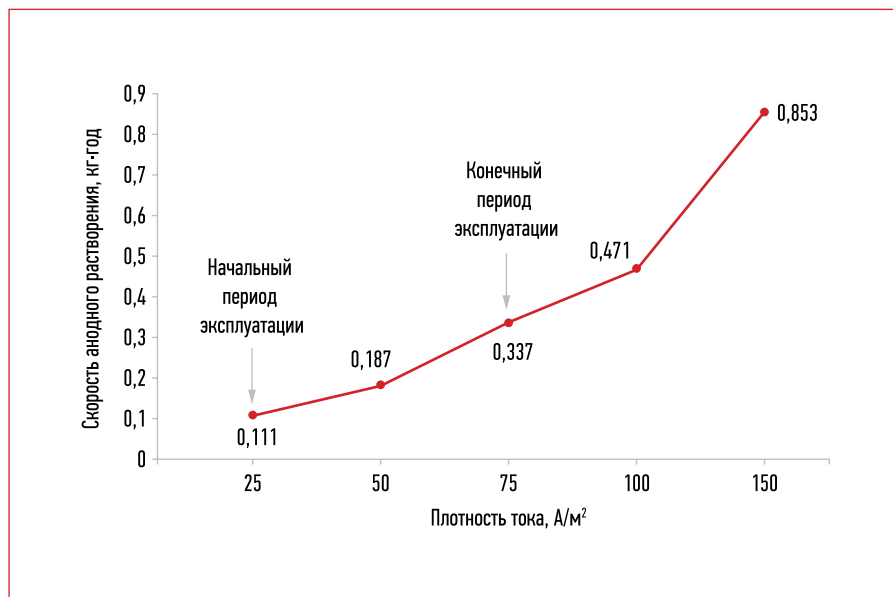


Рис. 3. График скорости растворения ферросида

Ферросилид представляет собой сплав железа с кремнием и имеет скорость анодного растворения до 0,5 кг/А·год. При работе ферросида на его поверхности одновременно с реакцией восстановления кислорода (1) протекает реакция растворения сплава. Выход ионов железа приводит к растворению анода. Свободному выходу железа из ферросида препятствует наличие ионов кремния: вследствие большего сродства к кислороду ионы кремния легче соединяются с кислородом, образуя труднорастворимый оксид кремния. Оксид со временем покрывает всю поверхность анодного заземлителя и препятствует выходу ионов железа, т. е. раство-

рению анода, и при этом обладает хорошей электропроводностью [2]. Скорость электрохимических процессов на анодном заземлении зависит от величины стекающего, т. е. защитного тока. Зависимость скорости растворения от плотности тока представлена на графике (рис. 3).

Необходимо учитывать, что на конечный период эксплуатации плотность защитного тока минимум в три раза превышает начальную в связи с уменьшением геометрических размеров анодов. Однако не только плотность тока определяет скорость растворения ферросида. Очень важно, чтобы сплав был однородным по химическому составу, без газовых включений



Рис. 4. Ферросилидовые анодные заземлители

и других дефектов. Все эти параметры влияют на реальный срок службы АЗ.

Длительное и повсеместное использование ферросида в различных грунтах доказало его высокую эффективность в качестве точечных АЗ (поверхностных и глубинных) (рис. 4).

Еще большими перспективами и широкой областью применения обладает **магнетит**. Очень низкая скорость растворения (до 0,04 кг/А·год) позволяет изготавливать достаточно легкие и компактные конструкции АЗ (рис. 5), благодаря чему их с легкостью можно монтировать вручную (рис. 6). В связи с низкой скоростью растворения геометрические размеры заземлителя в про-



Рис. 5. Магнетитовые анодные заземлители

Характеристики современных анодных материалов

Анодный материал	Максимальная плотность тока, А/м ²	Скорость растворения, кг/А-год	Рекомендуемая область применения
Магнетит	500	0,04	Наиболее широкое применение в любых грунтах, а также в морской воде. Также используются для ремонта отработавших свой срок скважин глубинных заземлителей из металлических труб
Ферросилид	100	0,5	Широкое применение в любых грунтах в качестве поверхностных и глубинных конструкций
Смешанные металлоксиды	5000	0,00001	Высокоагрессивные среды и морская вода с низким удельным сопротивлением. Также используются в качестве протяженных гибких анодов с высокой плотностью тока
Графит	5	1,2	Применение в качестве протяженных анодов с низкой плотностью тока или на объектах с очень низким защитным током и малым ресурсом
Диоксид марганца	500	0,04	Целесообразность применения таких анодов в реальных условиях еще не подтверждена
Железо	–	10	Запрещены к применению



Рис. 6. Монтаж магнетитовых анодных заземлителей

цессе эксплуатации изменяются незначительно, что обеспечивает стабильное сопротивление растеканию тока [2]. В мировой практике магнетитовые аноды успешно используются уже десятки лет. Механизм анодного растворения магнетита отличается от растворения ферросилида, т.к. мате-

риал состоит из оксидов железа, однако суть протекающих на аноде процессов одинаковая. Аноды производятся методом литья без использования вентильных металлов. Ограничения по напряжению в данном случае отсутствуют. Ввиду большой допустимой плотности тока (до 500 А/м²) магнетит предполагает наиболее широкое использование в различных грунтах, а также в морской воде.

С 2008 г. магнетитовые аноды успешно используются для ремонта отработавших свой срок скважин глубинных АЗ из металлических труб. Для выполнения данного вида работ разработан типовой проект, позволяющий с минимальными затратами восстановить работоспособность анодного заземления.

Единственным существенным недостатком магнетита является относительно высокая цена, которая в основном определяется сложной технологией изготовления данного материала. Локализация производства магнетита в России дает надежды на определенное снижение цены и, как следствие, открывает возможность достойного и широкого распространения данных АЗ. Представленные материалы

сильно различаются по свойствам, и для того, чтобы правильно их применять при капитальном ремонте и строительстве систем электрохимзащиты, необходимо учитывать все их достоинства и недостатки. Понимание процессов, протекающих на анодном заземлителе, позволит проектировщикам и специалистам электрохимзащиты грамотно выбрать материал и обоснованно прогнозировать эксплуатационные затраты и срок службы АЗ.

Сравнительные характеристики анодных материалов с указанием рекомендуемой области применения представлены в таблице.



ХИМСЕРВИС

ЗАО «Химсервис»
301651, РФ, Тульская обл.,
г. Новомосковск, ул. Свободы, д. 9
Тел.: +7 (48762) 2-14-77
Факс: +7 (48762) 2-14-78
e-mail: adm@ch-s.ru
www.ximservis.com

Литература:

1. Бекман В. Катодная защита: справочник. М.: Металлургия, 1992. 176 с.
2. Католикова Н.М., Большаков С.С., Першуков В.В. Анодные заземлители «Менделеевец». Особенности проектирования, монтажа и эксплуатации. М.: Изд-во КАРТЭК, 2016. 170 с.