

Анодные заземлители: материалы, свойства и использование при электрохимической защите

Екатерина Путина
эксперт плано-экономического отдела
группы компаний "Лидер"

Одним из эффективных способов борьбы с коррозией нефте- и газопромысловых объектах является электрохимическая защита, в частности, катодная, которая широко применяется во всем мире. Надежность установок катодной защиты во многом определяют материалы анодов и их конструкция. Поскольку анодные заземлители (далее АЗ) недоступны для осмотра и ремонта, то конструкция таких заземлителей должна быть надежной.

В сложных условиях работы систем катодной защиты к материалам анодного заземления предъявляют следующие основные требования:

- высокая электрохимическая стойкость при анодной поляризации;
- высокая химическая стойкость к продуктам электролиза среды;
- высокая электропроводность;
- сочетание приемлемой прочности и пластичности;
- технологичность производства;
- качество продукции;
- низкая стоимость изделия.

Развитие новых технологий никогда не стоит на месте и область электрохимической защиты от коррозии не исключение. Сегодня на мировом рынке представлено очень много различных моделей анодных заземлителей. Появляются новые материалы, а значит, новые технические характеристики и возможности различных схем ЭХЗ. Как специалистам противокоррозионной защиты разобраться



во всем этом многообразии и подобрать действительно качественный продукт, ведь очень часто заявленные технические характеристики однотипных материалов у разных производителей сильно отличаются. Давайте разберемся и проведем сравнительный анализ эксплуатационных свойств основных материалов анодных заземлителей и на основе этого анализа выявим область их применения.

Анодное заземление служит для ввода тока в грунт при защите от коррозии подземного трубопровода.

На анодном заземлении происходят следующие реакции:

Образование кислорода из воды грунтового электролита по реакции: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ (1).

Реакция растворения материала анода: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{ne}^-$ (2).

Исходя из вклада реакции (2) в процесс преобразования электронного тока в ионный, материалы анодных заземлителей подразделяются на растворимые, малорастворимые и нерастворимые.

Принципиально заземлитель может быть изготовлен из любого токопроводящего материала (металл, графит и т.п.). При выборе материалов для анодов в установках катодной защиты часто останавливаются на наиболее простом и доступном материале — стальном ломе.

Сплавы на основе железа являются **растворимым материалом** для анодных заземлителей, скорость анодного растворения железа составляет около 10 кг/(А·год). Высокая скорость растворения таких анодов является основным недостатком, препятствующим широкому применению для системы катодной защиты. Также растворимые материалы обладают целым рядом негативных факторов. Во-первых, при использовании таких анодных заземлителей очень сильно загрязняется ионами железа грунтовые воды. Во-вторых, неэлектропроводность продуктов растворения таких АЗ, что очень быстро

выводит их из строя. Срок службы анодных заземлителей увеличивается, если применяются **малорастворимые металлы**. К малорастворимым анодным материалам относятся все графитосодержащие материалы, ферросилид и магнетит.

Среди малорастворимых материалов наибольшую скорость анодного растворения имеет графит — до 1 кг/(А·год).

Графитовые аноды, длительно применяющиеся в электрохимической промышленности, применяются и в системах катодной защиты. Графит является стабильной модификацией углерода, и конечным продуктом его превращений под действием электрохимического процесса является двуокись углерода. Если весь ток, накладываемый при катодной защите на графитовый анод, будет образовывать углекислый газ, скорость разрушения графитового анода составит 1 кг/(А·год). Одной из причин разрушения графита является кислород, который освобождается на его поверхности. Однако при высокой концентрации хлора в реальных электролитах (грунтовых), замедляется процесс разрушения графита кислородом, так как выделение хлора происходит гораздо быстрее нежели кислорода. Поэтому аноды из графита весьма хорошо ведут себя в хлорсодержащих средах (например, морской воде).

Так же графитосодержащие материалы обладают существенными недостатками:

- подверженность «холодному горению»;
- низкая рабочая плотность тока;
- высокое продольное сопротивление графита;
- высокая чувствительность к влажности грунта.

Возникают сложности в оценке скорости анодного растворения таких материалов ввиду наличия в материале неэлектропроводных связующих.

В зависимости от используемых связующих, материалы делятся на жесткие (графитопласты) и гибкие (графитонаполненные

полимеры или резина).

Способ получения композиции полимерного электрода включает:

- пластификацию каучукоосновного связующего;
- введения в смесь углеродсодержащего наполнителя и пластификатора.

Основным недостатком данной полимерной композиции является то, что электроды на их основе обладают низким значением предельно допустимого анодного тока и высоким электросопротивлением. Повышение анодного тока приводит к разогреву электрода и образованию высокоомной полимерной оксидной пленки на границе раздела фаз токовод — полимерная электропроводная композиция и, как следствие, к полной блокировке работы заземлителя. В том числе контактный узел полимерного электрода не может быть выполнен на этапе экструзии (данное ограничение связано с технологией производства), контактный узел устанавливается уже в готовый электрод, что влечет ряд недостатков:

- низкая механическая надежность;
- увеличенное переходное сопротивление контактного узла.

Данные недостатки приводят к выходу из строя заземлителя. Также следует обратить внимание на растворение полимерного анода с экологической точки зрения, после выработки графита в почве остается сам пластик, который растворяется столетиями и это является весьма негативным фактором для экологии.

Сплав ферросилида (сплав железа с кремнием). При использовании ферросилидовых анодов отмечено, что ферросилид может быть применен для анодов при обычных плотностях тока с очень небольшими потерями металла. Потери металла (ферросилида) находятся в пределах 0,08–0,50 кг/(А·год). Своей стойкостью к электрохимическому разрушению ферросилид обязан образованию на поверхности плотно сцепляющейся, проводящей пленки SiO_2 , что препятствует выходу ионов железа, а, следовательно, растворению анода. Железнокремнистые анодные заземлители способны (в отличие от графита) лучше работать в условиях преимущественного выделения кислорода на аноде. Широкое и продолжительное использование ферросилида в различных грунтах доказало их

высокую эффективность в качестве точечных (поверхностных и глубинных) заземлителей. На сегодняшний день в соотношении «срок службы/стоимость» их использование наиболее оптимально.

Ферросилид представляет собой сплав железа с кремнием и имеет скорость анодного растворения до 0,5 кг/(А·год). При работе ферросилида на его поверхности одновременно с реакцией восстановления кислорода (1) протекает реакция растворения сплава. Выход ионов железа приводит к растворению анода. Свободному выходу железа из ферросилида препятствует наличие ионов кремния: вследствие большего сродства к кислороду ионы кремния легче соединяются с кислородом, образуя труднорастворимый оксид кремния. Образующийся оксид кремния со временем покрывает всю поверхность анодного заземлителя и препятствует выходу ионов железа, а, следовательно, растворению анода. Поскольку процессы, протекающие на анодном заземлении, осуществляются с участием электронов, то скорость протекания этих процессов, зависит от величины стекающего, т.е. защитного тока.

Еще одним перспективным материалом для анодных заземлителей является **магнетит** — сплав на основе оксидов железа. Изделия из магнетита отливают при высокой температуре со специальными добавками. Литой электрод гладкий, твердый и плотный как стекло. Электрохимический эквивалент магнетита составляет 0,02 кг/(А·год). Процесс анодного растворения магнетита несколько отличается от растворения ферросилида, но суть механизма схожа. Магнетит предполагает широкое использование в различных грунтах и морской воде благодаря большой допустимости плотности тока. Однако одним из главных минусов является сложный технологический процесс и высокая цена таких заземлителей. В настоящее время имеется опыт катодной защиты с платинированными титановыми анодами трубчатой формы с медным сердечником. Изготавливают такие аноды диаметром от 3,0 до 25,6 мм, покрытыми платиной в 20 мк. Несмотря на ряд преимуществ сплавов в качестве анодов, они имеют такие недостатки, как хрупкость и ломкость, а также высокую стоимость. Электрохимический эквивалент радованных титановых анодов составляет порядка 0,08–0,15 кг/(А·год). Платинированные танталовые аноды



применимы при большом рабочем напряжении в системах катодной защиты, где возможно осуществить автоматическое регулирование потенциала. Платину относят к наиболее химически стойким металлам, платинированные аноды можно применять при плотности анодного тока 2000–3000 А/м². Однако высокой стоимостью и дефицитностью платины ограничивается возможность ее применения в чистом виде. Поэтому она применяется либо в виде тонкого покрытия на подложке из пассивирующихся металлов титана, тантала или ниобия, либо в виде проволоки или сетки, укрепленных в основе из диэлектрика. В ходе длительных испытаний при плотностях тока от 4,4 до 40 А/м² титан-никелевых сплавов для анодов, применяемых в системах катодной защиты, расход материала составил от 1 до 10 г/(А·год). Это были бы хорошие результаты, если бы не наблюдался процесс питтингообразования. А в случае выделения на поверхности анода кислорода или хлора скорость саморастворения увеличивается в результате подкисления приэлектродного слоя, пропорционально плотности тока. Поэтому литые титан-никелевые аноды не могут обеспечить надежную работу катодной защиты.

При проектировании систем ЭХЗ необходимо учитывать все достоинства и недостатки различных материалов анодных заземлителей. Только при правильном понимании процессов протекающих на анодном заземлителе специалисты и проектировщики ЭХЗ могут грамотно подобрать АЗ с учетом свойств материала и среды их дальнейшей работы, а также верно рассчитать и спрогнозировать срок эксплуатации.

