

к.т.н. Делекторский А.А., Стефов Н.В., ООО «МИНАДАГС»

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ЭЛАСТОМЕРНЫХ АНОДОВ

В настоящее время анодные заземлители из электропроводной резины находят все более широкое применение при защите металлических конструкций от коррозии [1,2,3].

Высокая гибкость, надежность узлов контакта токовводов в сочетании с экологической чистотой работы и возможностью изготовления в форме «кабелей» с различными сопротивлениями оболочки делает их незаменимыми при защите подземного трубопроводного транспорта любой протяженности и особенно в грунтах с высоким удельным сопротивлением.

Однако протяженные электропроводные резиновые заземлители обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при проектировании, строительстве и эксплуатации систем электрохимической защиты.

Протяженный гибкий анод (ПГА) представляет собой медную многопроволочную жилу, заключенную в плотную электропроводную резиновую оболочку. Электропроводная оболочка является основным расходным материалом ПГА, обеспечивающим при правильном выборе удельной токовой нагрузки установленный срок службы анодного заземления.

Основными физическими характеристиками электропроводной резиновой оболочки являются: ρ_v — удельное объемное электросопротивление (Ом·м), γ — удельная плотность (кг/м³), $q_{ан}$ — скорость анодного растворения (кг/А год). Рассматривая электропроводную оболочку ПГА как систему, состоящую из диэлектрической каучуковой матрицы и электропроводного углеродного наполнителя, видим, что зависимость удельного объемного электросопротивления эластомеров от степени наполнения углеродным наполнителем

имеет довольно сложный вид [4]:

$$\rho_v = \rho_{v0} \cdot e^{(a/c)^p} \quad (1),$$

где

ρ_v и ρ_{v0} — удельные объемные электросопротивления электропроводной оболочки и каучука соответственно;

C — массовая доля углеродного наполнителя;

a, p — постоянные параметры, зависящие от типа углеродного наполнителя и технологии производства электропроводного эластомера.

Для высоконаполненных эластомеров, к которым относится резиновая оболочка ПГА, для расчета удельного объемного электросопротивления предложено следующее эмпирическое соотношение [4]:

$$\rho_v = \kappa / c^3 \quad (2),$$

где κ — содержание технического углерода в резиновой смеси в мас.ч.;

K — параметр, зависящий от типа каучука в резиновой смеси и изменяется в диапазоне от (15 до 90) 10^3

Таким образом, чем выше содержание электропроводного углеродного наполнителя в каучуке, тем ниже удельное электросопротивление резиновой оболочки, тем ниже электрические потери в материале анода.

Основной рабочей характеристикой анодного заземлителя является срок его службы, рассчитываемый на основании обобщенного закона Фарадея [5]:

$$T = \frac{G k_1}{q_{ан} i_{ср} k_2} \quad (3)$$

где

T — срок службы электрода, лет;

G — масса электрода (для протяженного масса единицы длины), кг;

K_1 — коэффициент неравномерности растеканию тока;

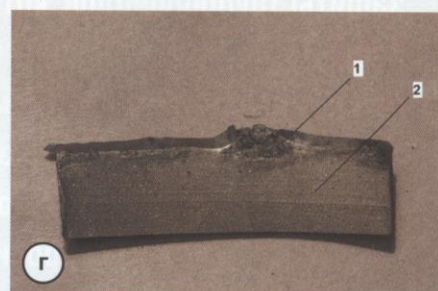
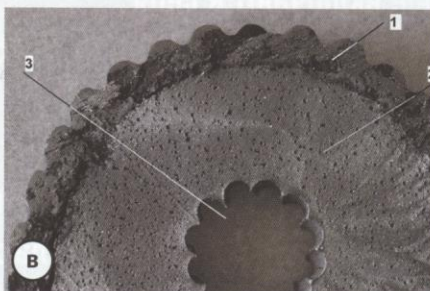
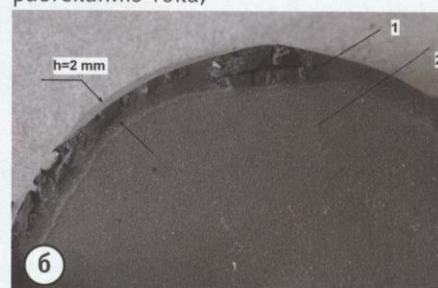
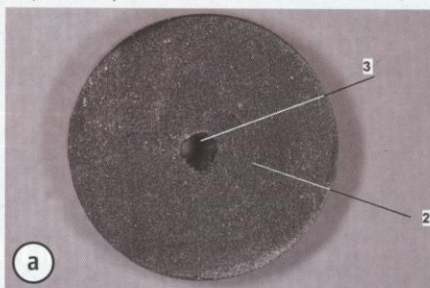


Рис. 1. Фотографии разрезов ПГА до (а) и после (б, в, г) работы в течение 1 года под увеличенной токовой нагрузкой. 1 — поверхностный окисленный слой; 2 — рабочий материал оболочки; 3 — медная жила

K_2 — коэффициент неоднородности грунта;

$Q_{ан}$ — электрохимический эквивалент материала анода (кг/А·год);

i — средняя сила тока, прошедшего через электрод в период эксплуатации, А. Таким образом, наращивая анодную массу электрода G , можно достичь увеличения срока службы ПГА. Это можно обеспечить, повышая удельную плотность материала оболочки, что достигается увеличением содержания электропроводного наполнителя в оболочке анода.

В свою очередь, высокое содержание электропроводного углеродного наполнителя в резиновой смеси при качественном резиновом производстве, которым обладает кабельная промышленность, приводит к более равномерному распределению наполнителя в каучуке, приближая собственный коэффициент неравномерности растекания тока с анода (K_1) к единице.

Оптимальным содержанием углеродного наполнителя в резиновой оболочке анода является 55–65 массовых процентов. При таком наполнении нормативный срок службы резиновых анодов составляет не менее 15 лет, сохраняется высокая гибкость изделия и эластичность материала анода, обеспечивающие удобства при монтаже анодного заземления и отсутствие повреждений при транспортировке ПГА.

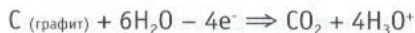
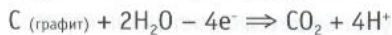
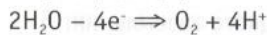
Экспериментальные лабораторные и полевые исследования, проведенные в течение последних нескольких лет, показали, что в процессе эксплуатации эластомерных анодов происходит одновременное окисление углерода каучука и наполнителя, причем окисление углерода наполнителя происходит в основном в поверхностном слое оболочки анода и с большей скоростью, чем в теле электрода. Именно поэтому обычно применяемый метод расчета скорости анодного растворения материала оболочки по потере массы образцов и по электрохимическим эквивалентам значительно (до 30%) не совпадают.

На рис.1 представлены фотографии разрезов ПГА до и после работы в течение одного года под увеличенной токовой нагрузкой.

Рис. 1 демонстрирует четкую границу примыкающих друг к другу поверхностных слоев работавших электродов и основной массы оболочки.

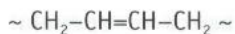
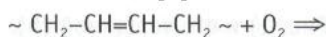
Процессы окисления связаны с диссоциацией молекул почвенного электролита, в первую очередь воды, на поверхности анодов, с выделением кислорода и взаимодействием его с углеродным наполнителем.

Возможные анодные реакции с выделением кислорода из воды и окислением углерода [6]:

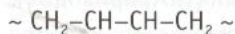
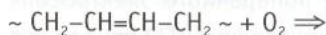


Сопоставление величин стандартных потенциалов показывает, что в условиях, близких к эксплуатации, наиболее вероятным является процесс, связанный с окислением углерода, входящего в состав анода, с получением диоксида углерода.

Одновременно происходит окисление макромолекул каучука по известным механизмам [7]:



с образованием полимерпероксидов или по двойным связям каучука



с дальнейшим глубоким окислением каучука и потерей эластичности верхнего слоя оболочки анода.

О присоединении кислорода к углероду каучука (это приводит к очевидному увеличению массы работавших образцов) свидетельствуют данные ИК-спектров образцов, полученных на Фурье-ИК-спектрометре с использованием техники неполного внутреннего

отражения (НПВО).

Были исследованы образцы резин поверхностного слоя и образцы, вырезанные из середины оболочки анода. Образцы предварительно экстрагировались ацетоном и хлороформом для удаления пластификаторов и непрореагировавших компонентов вулканизирующей системы.

Отсутствие в работающих образцах интенсивных полос поглощения при 970 и 910 cm^{-1} от деформационных колебаний (C–H) в транс-двойной связи группы (–CH=CH–) и деформационных колебаний (C–H) в группе (–CH=CH₂), а также наличие интенсивных полос поглощения в области 1007, 1234, 1535–1539 и 1740 cm^{-1} от кислородосодержащих групп указывает на высокую степень окисления каучука поверхностного слоя кислородом.

В свою очередь, с большой степенью вероятности можно предположить взаимодействие кислорода со стабилизаторами каучука, компонентами вулканизирующей группы и мягчителями. Наличие вышеуказанного механизма взаимодействия кислорода со стабилизаторами описано в литературе [7]. Поэтому присоединение кислорода к каучуку и ингредиентам резиновых смесей приводит к ошибкам в измерении скорости анодного растворения оболочки анода.

С учетом вышеизложенного расчет срока службы резиновых анодов по формуле (3) предлагается проводить по значениям скорости анодного растворения углеродных материалов, в частности графита [8].

Тогда формула (3) приобретает вид:

$$T = \frac{0,6 G}{q_{нап} i_{ср} K_2}$$

G — масса анода (для протяженного масса единицы длины, кг);

0,6 — содержание углеродного наполнителя в резине, в относительных единицах;

K_2 — коэффициент неоднородности грунта;

$i_{\text{ср}}$ — средняя сила тока, прошедшего через электрод в период эксплуатации; $Q_{\text{нап}}$ — скорость анодного растворения углеродного материала, графита = 1 кг/А·год.

Взаимодействие выделившегося кислорода с углеродом наполнителя и углеродом каучука приводит к химическому и структурному изменению материала оболочки анода, в первую очередь поверхностного слоя, что приводит к значительному количеству открытых микро- и макропор в поверхностном слое оболочки (за счет выделившихся газообразных продуктов). В эти поры проникает почвенный электролит, и реакции дальнейшего электрохимического разложения материала оболочки приобретают механизм диффузионно-кинетических процессов.

Для изучения структуры и состава поверхностного отработавшего слоя были использованы методы стерео люминесцентной микроскопии и рентгено-структурного анализа на установке «ДРОН».

На рис.2 представлены микрофотографии поперечных срезов образцов. Визуально-инструментальный анализ срезов подтверждает образование микропористого твердого слоя. С целью увеличения контрастности перед осмотром материалы были обработаны красящими составами, один из которых поглощающий, а другой — люминесцентный. Воздействие каждого из реагентов выявило в образцах «переходной» слой, расположенный между углеродной «коркой», поверхностный слой и неповрежденный материал. Замечено, что интенсивность окраски увеличивается по мере увеличения окисления материала. Толщина такого переходного слоя составляет 200–250 микрон (*).

Методом рентгено-структурного анализа установлено, что поверхностный слой электрода состоит из окисленного кристаллического углерода с деформи-

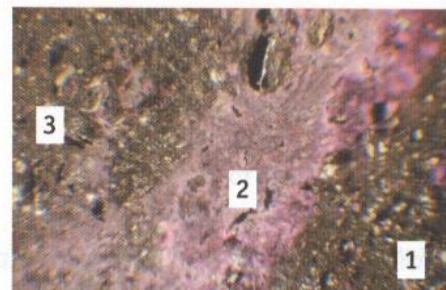
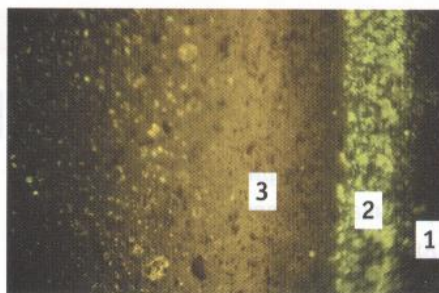


Рис. 2. Фотографии поперечных срезов работавших образцов ПГА

1 — область окисленного (разрушенного) материала оболочки ПГА – поверхностный слой
2 — переходный слой; 3 — рабочий материал оболочки ПГА

рованными базисными плоскостями (отсюда возникает его высокое электросопротивление). Изменение структуры и состава оболочки анода приводит к изменению основных электрофизических параметров ПГА, необходимых при расчете анодного заземления. Так, постоянная распространения тока в ПГА уменьшается с ростом электросопротивления поверхностного слоя резиновой оболочки.

Если продольное электросопротивление анода определяется в первом приближении сопротивлением медной жилы и мало зависит от времени эксплуатации, то поперечное электросопротивление ПГА по мере эксплуатации все больше определяется удельным объемным электросопротивлением поверхностного слоя резиновой оболочки (Рис. 1) и его толщиной (h), которые увеличиваются от времени в зависимости от интенсивности окисления резиновой оболочки и расхода электропроводного наполнителя.

Увеличение поперечного электросопротивления оболочки (ПГА) приводит к уменьшению коэффициента распространения электрического тока в аноде, изменению входного сопротивления анода, изменению длины зоны защиты и т. д.

Например: для анодов ПАРТ 25 50 коэффициент распространения электрического тока в ПГА на начальный период работы составил $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$, а после эксплуатации в течение 1 го-

да стал $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$, т. е. уменьшился на порядок.

Поэтому при проектировании анодного заземления с ПГА необходимо рассчитывать основные электрические параметры заземления не только на начальный период работы, но и прогнозировать их изменения на конечный срок службы анодов на основании изменения электрических характеристик ПГА в соответствии с законами распространения электрического тока в многослойных электропроводных полимерных материалах.

Поскольку согласно закону Фарадея количество вещества, окисленного на аноде, пропорционально количеству прошедшего электричества, то принято считать основной эксплуатационной характеристикой ПГА удельную токовую нагрузку ($A \cdot m$), хотя очевидно, что более верным было бы учитывать удельную плотность тока (A/m^2), стекающего с единицы поверхности ПГА.

Для большинства полимерных анодов удельная токовая нагрузка не должна превышать 0,02А. В работе [9] установлено, что повышение токовой нагрузки для резиновых анодов с 0,02 до 0,05А приводит к изменению электрохимических процессов, происходящих на поверхности анода. При удельной токовой нагрузке от 0,05А и выше начинается разложение водорастворимых солей, например NaCl, находящихся в почвенном электролите. Повышение удельной токовой нагрузки и соответственно удельной плотности тока приводит к резкой интенсификации газо-

* — данные получены д.т.н. Шуваловым М.Ю.

выделения на поверхности оболочки анода и быстрому ее разрушению, в том числе за счет агрессивного хлора. Однако скорость процесса разрушения резиновой оболочки ПГА можно уменьшить и стабилизировать за счет увеличения активной площади анода.

Следует только увеличить диаметр ПГА и тогда при одной и той же удельной токовой нагрузке плотность анодного тока уменьшится и соответственно уменьшится интенсивность газообразования. Отчасти эту роль выполняет коксовая засыпка, увеличивая псевдо-диаметр электрода. Последнее приводит к значительному увеличению срока службы анода.

Повысить срок службы анодов путем уменьшения плотности анодного тока без увеличения анодной массы можно путем изменения конструкции анода. Например: Если ПГА представляет собой резиновый рукав большого диаметра. В этом случае увеличивается площадь поверхности токосъема, а стекание тока происходит с внешней поверхности полимерной оболочки анода. Внутренняя же полость рукава служит для отвода образующихся газообразных продуктов окисления.

Такую конструкцию ПГА наиболее эффективно использовать в качестве глубинного анодного заземлителя. В этом случае возникает возможность посекционного регулирования токовой нагрузки на анод, исходя из электросопротивления грунтов геологического разреза, что позволяет значительно увеличить срок службы анодного заземления.

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. В процессе работы протяженного гибкого анода происходит разложение почвенного электролита (в частности, воды) на поверхности резиновой оболочки анода с выделением кислорода. Кислород взаимодействует с углеродом наполнителя и углеродом каучука одно-

временно с разной скоростью и по разным механизмам. Процесс окисления проходит в смешанной диффузионно-кинетической области, и скорость его зависит от трансфера молекул кислорода к активным центрам каучуковой матрицы и углеродного наполнителя.

Поскольку углеродный наполнитель является основным расходным материалом оболочки ПГА, то срок службы резиновых анодов определяется массой углеродного наполнителя в оболочке и скоростью анодного растворения именно наполнителя. С большой степенью вероятности скорость анодного растворения углерода наполнителя можно принять равной 1 кг/А•год.

2. В процессе работы ПГА на поверхности резиновой оболочки образуется второй, более высокоомный слой, чем первый. Высокоомный слой состоит из углерода каучука с деформированными базисными плоскостями. Образование этого слоя приводит к увеличению поперечного электросопротивления оболочки, снижению коэффициента распространения анодного тока и изменению основных параметров расчета анодного заземления с ПГА.

Исходя из вышеизложенного, расчет основных характеристик ПГА, таких как постоянная распространению тока, входное сопротивление, переходное сопротивление и т. д., нужно проводить на основании изменения сопротивления поверхностного слоя оболочки во времени.

3. Свойство протяженных гибких анодов к снижению коэффициента распространения может иметь особенное преимущество в грунтах с низким удельным сопротивлением. Кроме этого, в процессе эксплуатации анодов происходит и постепенное выравнивание плотности тока на длине анода и как следствие анодный заземлитель расходуется равномерно по всей длине.

4. Основной характеристикой, обеспечивающей длительную и надежную работу ПГА, следует считать плотность тока, стекающего с оболочки анода, ко-

торая может регулироваться конструкцией анодов.

5. Производство ПГА по кабельной технологии легко позволяет создавать оболочку с любыми заявленными характеристиками, в том числе с изменяемой электропроводностью как в радиальном направлении, так и по длине анода.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Притула. Передовые рубежи отечественной науки в области катодной защиты от подземной коррозии. Практика противокоррозионной защиты. М, 1998г., № 9, ст. 10–15.
2. А.А. Делекторский. Использование электропроводных резин при защите нефте- и газопроводов от коррозии. Экология и промышленность России. М, 2000 г, № 10, с. 33–36.
3. В.Е.Копытин. Особенности расчета параметров катодной защиты с эластомерными электродами анодного заземления протяженного типа. Территория Нефтегаз. М., № 2, 2005 г., с. 19–23
4. В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. Электропроводящие полимерные композиции. М., Химия, 1984, 240 с.
5. Нормы проектирования электрохимической защиты магистральных трубопроводов и площадок МН., АК Транснефть 1999, 80 с.
6. М.К. Стругацкий, Б.П. Надеенский. Общая химия. М., Высшая школа, 1965, — 392 с.
7. Б.А. Догадкин, А.А. Донцов, В.А. Шершнев. Химия эластомеров. М, Химия. 1981, 374 с.
8. Защита подземных металлических сооружений от коррозии. Справочник /И.В. Стрижевский, А.Д. Богословский, И.В. Дмитриев и др. М., Стройиздат, 1990, с. 259.
9. К.Л. Шамшетдинов, Н.П. Глазов, М.А. Резвяков и др. Протяженные анодные заземления из электропроводных эластомеров / I-Российская конференция по заземляющим устройствам. Новосибирск, 2002г., с. 237–247.



МИНАДАГС
ООО «МИНАДАГС»

119435, г. Москва,
ул. Малая Пироговская, д. 1
(МИТХТ), 2 эт.
Тел./факс: +7 (495) 246-27-41