

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА АНОДАХ В СИСТЕМАХ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ ОТ КОРРОЗИИ

© *А. В. Попов, В. М. Рудой, В. А. Желобецкий,
Н. И. Останин, О. А. Неволлина, 2013*

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, popov1979alex@gmail.com

Катодная защита подземных сооружений и трубопроводов от коррозии является одной из важнейших технологических составляющих их эксплуатационного цикла. Основным элементом системы электрохимзащиты (ЭХЗ) служит установка катодной защиты (УКЗ), при помощи нее осуществляется поляризация сооружения от внешнего источника тока через вспомогательные электроды – аноды. Большая часть действующих анодов УКЗ единой газотранспортной системы изготовлено из бывших в употреблении стальных изделий (труб, рельсов, балок и т.п.). Обычно стальные аноды в ходе эксплуатации покрываются слоем плохо растворимых соединений железа. Образовавшийся слой значительно увеличивает сопротивление растеканию тока, как следствие, возрастает напряжение на станции катодной защиты (СКЗ) и повышается расход электроэнергии. В зависимости от условий эксплуатации, требования к конструкции могут существенно меняться, но во всех случаях основными качествами, которым должны удовлетворять анодные материалы являются следующие:

- длительный срок службы;
- низкое сопротивление материала анода и низкое сопротивление растеканию тока;
- малая поляризуемость анода в процессе эксплуатации.

Перечисленные требования не только трудновыполнимы, но и находятся в противоречии между собой.

Научные исследования анодных процессов в системах катодной защиты направлены, в основном, на выбор материалов для малоизнашиваемых анодов. На наш взгляд, такой подход является несколько односторонним, т.к. расчеты и экспериментальные данные указывают на повышенное выделение тепла у поверхности анода и, следовательно, пересыхание и обезвоживание прианодного слоя грунта.

Альтернативой непосредственного использования малоизнашиваемых анодов является их применение в качестве токоподвода к насыпному анодному материалу с высокоразвитой поверхностью и малым сопротивлением растеканию тока. К числу таких материалов в первую очередь следует отнести кокс.

Обобщая литературные данные по электрохимическим и электрофизическим свойствам коксовой засыпки можно предположить, что использование кокса в сочетании с токоподводом из нерастворимого анодного материала, может оказаться весьма перспективным направлением в технологии электрохимической защиты подземных сооружений.

В связи с этим целью данной работы является исследование комплекса процессов связанных с использованием в качестве анодного материала коксовой засыпки.

Обоснованием такому подходу могут служить следующие соображения.

В литературе нам не удалось обнаружить данные по учету деполяризующего эффекта при выделении кислорода на углероде в условиях электрохимической защиты; нет оценки активной электродной поверхности дисперсного анодного материала; отсутствуют данные и методы расчета его электропроводности.

В лабораторных условиях проведен ряд экспериментов по исследованию процессов, протекающих на углеродном материале при его использовании в качестве анода в растворе сульфата натрия. В крупнолабораторных опытах использовался модельный раствор грунтовых вод и непосредственно грунт. В ходе эксперимента опробованы разные варианты сборки имеющихся анодов с бескаркасной коксовой засыпкой и в различных кожухах. В качестве засыпки использован молотый металлургический кокс без специального добавления солей, как это делается в коксо-минеральных активаторах.

Для выяснения поляризуемости кокса были проведены поляризационные измерения на коксовой засыпке с контактом из платины, угольном электроде, который по химическому составу наиболее близок к коксу, и платиновом штырьковом электроде (рис. 1).

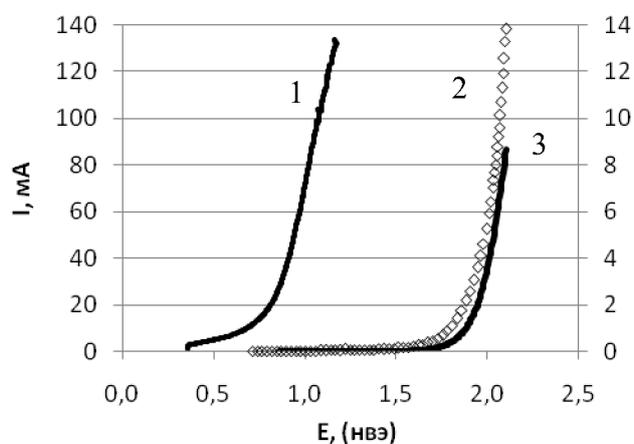


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в растворе 0,3 моль/л Na_2SO_4 на электродах: 1 – с коксовой засыпкой, 2 – угольном электроде, 3 – на платине

Как видно на рис. 1, сила тока на электроде с коксовой засыпкой значительно выше, чем на угольном и платиновом электродах. Установлен факт смещения бестокового потенциала анода в отрицательную сторону, что, несомненно, указывает на наличие деполяризующего

эффекта. Значительное, более чем на 3÷4 порядка, увеличение тока на электроде с засыпкой при потенциалах 1÷1,5 В (нВэ) связано как с увеличением электродной поверхности, так и с деполяризацией процесса.

Прямые измерения под током потенциала металлического токоподводящего электрода и потенциала в объеме коксовой засыпки показали, что электродная поляризация падает по мере удаления от токоподвода. Такое изменение потенциала указывает на то, что коксовая засыпка работает по принципу насыпного пористого электрода. Для описания распределения поляризации по глубине насыпного электрода был использован подход, развитый для расчета распределения тока в пористом электроде Даниэль-

Бекон. Исходным явилось дифференциальное уравнение, связывающее изменение поляризации (ΔE) с локальной плотностью тока $i(\Delta E)$ и проводимостью твердой (κ_m) и жидкой ($\kappa_{жс}$) фаз:

$$\frac{d^2(\Delta E)}{dx^2} = S_v \left(\frac{1}{\kappa_m} - \frac{1}{\kappa_{жс}} \right) i(\Delta E) \quad (1)$$

Здесь S_v – удельная поверхность насыпного электрода (м^{-1}). С помощью понижения порядка дифференциального уравнения, однократного интегрирования и определения константы интегрирования исходя из начальных условий, удалось получить уравнение для численного интегрирования.

$$y(\Delta E(y)) = \int_{\Delta E(y)}^{\Delta E_0} \frac{1}{\left(\left(\frac{i_m}{\kappa_m} \right) + S_v \cdot \left(\frac{1}{\kappa_m} - \frac{1}{\kappa_{жс}} \right) \cdot k \cdot (\Delta E(y)^2 - \Delta E_0^2) \right)} d\Delta E \quad (2)$$

Решение интегрального уравнения позволяет при заданном значении начальной поляризации найти расстояние, на котором в глубине засыпки будет наблюдаться заданное значение поляризации ($\Delta E(y)$). Численное интегрирование проводят в пакете Mathcad при известных параметрах уравнения и определенном виде функциональной зависимости локальной плотности тока от поляризации.

Как показали оценочные расчеты, физически реальные результаты получаются при начальной плотности тока i_m , т.е. плотности тока на токоподводе, намного превышающей геометрическую плотность тока на полную поверхность металла. Из этого следует, что поверхность токоподвода электрохимически активна только на участках, не контактирующих с засыпкой. Таким образом, ток лишь частично стекает непосредственно с металла в раствор. Большая часть тока протекает через засыпку, постепенно ответвляясь в раствор, так что в качестве электродной поверхности оказывается задействованная площадь частиц коксовой засыпки. Оценка величины поверхности коксовой засыпки была сделана на основе экспериментально измеренного распределения частиц по размерам. Выполненный ситовой анализ показал, что используемая для засыпки коксовая мелочь имеет полидисперсный состав, а величина S_v оценивается в пределах $35 \div 135 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

1. Расчет и эксперимент, в условиях поляризации электрода в грунте, показали, что высокая плотность выделения энергии не позволит эффективно использовать малоизнашиваемые аноды без засыпки.

2. При выделении кислорода на коксе наблюдается деполяризация процесса за счет образования соединений с углеродом.

3. Использование металлического анода в контакте с коксовой засыпкой без минерального активатора позволяет использовать его как пористый электрод с высокоразвитой поверхностью.

4. Предложена математическая модель, которая дает возможность рассчитать профиль падения анодного потенциала по глубине насыпного электрода.