

На правах рукописи



ПОПОВ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ  
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ**

Специальность 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов  
и защита от коррозии»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Рудой Валентин Михайлович**

Официальные оппоненты: **Вигдорович Владимир Ильич**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», главный научный сотрудник лаборатории хранения и защиты от коррозии сельскохозяйственной техники

**Храмов Андрей Петрович**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «25» марта 2015 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01, при ИВТЭ УрО РАН по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне ([n.p.kulik@ihite.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihite.uran.ru)), тел.: (343) 362-34-70 факс: (343) 374-59-92).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу [http://www.ihite.uran.ru/?page\\_id=4563](http://www.ihite.uran.ru/?page_id=4563).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

 Кулик Нина Павловна

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Защита от коррозии является важнейшим элементом технологии эксплуатации подземных газопроводов. Для обеспечения долговечности и надежности металлических магистральных трубопроводов используют совместно изоляционные покрытия и катодную защиту. Анодные заземлители являются одними из основных элементов такой системы. Исторически в качестве анодов на трассах применяли низколегированную сталь, чаще всего в виде металлического лома. Огромное количество таких анодных групп до сих пор находятся в эксплуатации. Стальные аноды имеют склонность к пассивации, что увеличивает сопротивление растеканию электрического тока и снижает эффективность защиты. Кроме этого, в результате неравномерного растворения, происходят местные сужения сечения вплоть до обрывов анодов, что приводит к увеличению собственного сопротивления анодов и нередко требует их замены. Это влияет на рост эксплуатационных затрат и значительно ухудшает экологическую обстановку вблизи защищаемых объектов. Поэтому поиск путей активирования применяемых стальных анодов для повышения полноты их использования является актуальной задачей.

Недостатки стальных анодов, возрастающие требования к экологической безопасности и необходимость соответствия систем электрохимической защиты Евростандартам обуславливают переход к использованию анодных заземлителей из ферросилидов и спеченного магнетита. Скорость их растворения на порядок меньше чем у стали, но они также склонны к пассивации, громоздки и сложны в монтаже. В этом отношении большими преимуществами обладают так называемые малоизнашиваемые аноды, используемые во многих отраслях химической промышленности. Однако в катодной защите подземных сооружений они не получили широкого распространения из-за специфических особенностей эксплуатационной среды (почвы и грунтов). Эффективность малоизнашиваемых анодов, несмотря на принципиальную возможность использования высоких токовых нагрузок, значительно снижается из-за большой плотности тепловой энергии и активного обезвоживания прианодного пространства. Направленное на решение этой проблемы применение различных по химическому составу активаторов, увеличивающих электропроводность среды вблизи анодов, не привело к значительному улучшению характеристик катодной защиты. Перспективным путем в этом случае является использование принципов объемно-пористых электродов применительно к анодам электрохимической защиты подземных сооружений. Разработка теории работы таких анодов и их конструктивных

особенностей в условиях защиты подземных сооружений является весьма актуальной задачей.

Долговечность анодов и низкое сопротивление растекания тока анодных заземлений во многом определяют эффективность катодной защиты в целом. Это связано как с перспективами экономии энергии, материалов, трудозатрат, так и с улучшением экологии.

**Цель работы:** выявить закономерности анодного поведения растворимых и нерастворимых анодов в контакте с почвенным электролитом и использовать их для уменьшения сопротивления электродных процессов на межфазной границе.

Для достижения поставленной цели были решены **следующие задачи:**

- проанализированы причины повышения переходного сопротивления при анодном растворении стали в контакте с грунтом различного состава;
- разработан метод электрохимического активирования переменным током стальных растворимых анодов и проведена оценка времени его последствия;
- изучены физико-химические условия эксплуатации малоизнашиваемых анодов в модельных средах и в грунте;
- исследовано электрохимическое поведение насыпного анода и построена модель распределения потенциала в теле электрода.

#### **Научная новизна**

- впервые показана возможность активирования стальных анодов посредством наложения переменного тока и установлено, что под влиянием переменного тока изменяются кинетические параметры анодного растворения;
- разработана методология оценки продолжительности активного состояния анода после прекращения наложения переменного тока;
- предложена концепция анодного устройства для систем электрохимической защиты, основанная на использовании в качестве электродной поверхности пористого слоя электропроводящего материала с токоподводом из электрохимически устойчивого металла;
- на основе теории протекания рассчитана степень заполнения прианодного пространства гранулированным коксом, обеспечивающая электронную проводимость насыпного электрода;
- с учетом кинетических параметров анодного процесса и теории пористого электрода построена модель расчета распределения потенциала в объеме насыпного коксового электрода с нерастворимым токоподводом.

### **Теоретическая и практическая значимость:**

– разработан электрохимически обоснованный метод активирования стальных анодов посредством периодического наложения переменного тока, позволяющий снизить среднее значение анодного потенциала в течение всего периода эксплуатации;

– предложена и опробована в натуральных условиях схема периодического наложения переменного тока для активирования группы стальных анодов;

– показана возможность использования малоизнашиваемых электродов в качестве токоподводов к высокопористым насыпным анодам.

### **Положения, выносимые на защиту:**

– процесс активирования стальных анодов переменным током и способ его практической реализации;

– теоретическое обоснование электрохимического поведения насыпного анода в условиях эксплуатации катодной защиты и концепция его организации на основе использования токоподводов из электрохимически устойчивых материалов.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

– XVII Международной научно-технической конференции «Неразрушающий контроль и диагностика» (УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург, 2005 г.);

– VIII Всероссийской научно-практической конференции «Защитные и специальные покрытия. Обработка поверхности в машиностроении и приборостроении» (Пензенский государственный университет, г. Пенза, 2011 г.);

– семинаре Научная школа для молодежи «Коррозия, старение и биоповреждение материалов во всеклиматических условиях как основной фактор надёжности и ресурса сложных технических систем» в Южно-Российском государственном техническом университете (НПИ), 2011 год;

– Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» в УрФУ в 2011 и 2012 годах;

– 9-ой Международной Научно-практической Конференции «Покрытия и обработка поверхности 2012»;

– VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012»;

– XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (УрО РАН ФГБУН ИВТЭ, 2013 г.);

– Международном российско-казахстанском семинаре «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов» (ТГУ им. Г.Р.Державина, г. Тамбов, 2013 г.);

– семинарах, деловых встречах, отраслевых совещаниях и научно-технических советах ОАО «Газпром» и его дочерних обществ за период 2005-2014 гг.

**Личный вклад.** Выбор направлений диссертационной работы, определение задач, разработка экспериментальных методик и установок, расчет модельных электрохимических характеристик объектов исследования, обсуждение результатов опытов проведены автором совместно с научным руководителем.

Автором самостоятельно проанализирована научная литература по тематике диссертации, подготавливались опытные образцы, спланированы и проведены эксперименты по изучению электрохимических процессов в лабораторных условиях и на крупнолабораторной установке в условиях приближенных к эксплуатационным.

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 4 – в ведущих рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 124 наименований. Диссертация содержит 120 страниц машинописного текста и включает 54 рисунка, 6 таблиц.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснованы актуальность и значимость выбранной темы, степень ее новизны, охарактеризованы научно-методические пути решения, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных источников с учетом причин неэффективного использования анодных заземлителей в системах катодной защиты подземных сооружений. При подземной коррозии кинетические закономерности растворения определяются исключительно свойствами приэлектродного слоя грунтового электролита. При использовании в качестве анодов стали, на поверхности металла образуется гидроксид железа (III), что приводит к фазовой пассивности. Известно, что применение переменного тока позволяет интенсифицировать анодное растворение и устранить пассивацию некоторых металлов в водных растворах электролитов,

однако исследования по влиянию переменного тока на анодное растворение стали в грунтах отсутствуют.

Новым направлением в технологии электрохимической защиты является использование малорастворимых анодов с коррозионностойкими и одновременно электропроводными покрытиями из платины или смеси оксидов металлов платиновой группы с оксидами вентильных металлов.

Снижение эффективности катодной защиты с применением малорастворимых анодов не обусловлено их пассивацией. При высоких плотностях анодного тока, а именно в этом заключаются преимущества этих анодов, возникает сложность в обеспечении газо- и теплоотвода из прианодного пространства. Для улучшения работы анодов используют различные варианты активирующих засыпок. Предполагают, что при этом происходит подвод грунтового электролита к поверхности токоподвода через поры в засыпке. Вместе с тем, кокс, который давно используется в составе анодных активаторов, при определенных условиях может играть роль малоизнашиваемого анодного материала. Однако причины увеличения срока службы анодов с коксовой засыпкой и другие полезные эффекты, обусловленные применением кокса, в литературе не обсуждаются.

Обобщая весь разнообразный материал по исследованию растворимых (стальных) и малорастворимых анодов, можно заключить, что для повышения надежности и эффективности электрохимической защиты, снижения эксплуатационных затрат – необходимо вести работу, по меньшей мере, в двух направлениях: искать пути активирования растворимых анодов и средства повышения рабочей поверхности нерастворимых анодов.

**Во второй главе** приведено описание электрохимических методов исследования электродных процессов в водных растворах и грунте. Часть из них разработаны специально, другие адаптированы применительно к условиям эксперимента. Исследование проводили в растворах 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaCl}$  с использованием реактивов марки ХЧ. Грунтом служили природные суглинок, глина и песок, которые увлажняли растворами тех же солей марки Ч с концентрацией 0,1 М, а в крупно-лабораторных опытах имитацией грунтового электролита служила водопроводная вода.

Объектом исследования являлись анодные процессы в системе электрохимической катодной защиты подземных сооружений. Растворимым анодом служила сталь 20. В качестве нерастворимых анодов и в качестве анодов-токоподводов использовали платину, нержавеющей сталь 12Х18Н10Т, титан покрытый платиной, оксидом иридия и смесью оксидов рутения и иридия. Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного или медно-сульфатного электродов. Поляризацию отсчитывали от стационарного

потенциала. Исследования вели в электрохимических ячейках и на укрупненных модельных установках катодной защиты. В лаборатории проводили поляризационные и импедансные измерения в водных растворах электролитов с использованием электрохимических станций Solartron 1280С, Multichannel Potentiostat/Galvanostat WBCS3000M2; поведение анодов в грунте и различных засыпках изучали на лабораторной модели, имитирующей электрохимическую защиту и, в отдельных случаях, в натуральных условиях.

Использован метод оценки поверхности коксовой засыпки, основанный на фракционировании с помощью ситового анализа на наборе сит «Ситон» и лазерного гранулометра Horiba LA-950. Расчет удельной электропроводности коксовой засыпки произведен с применением теории протекания. Определение расхода коксовой засыпки в процессе работы трехмерного анода выполнено с помощью регистрации получаемого при окислении кокса диоксида углерода индикаторными трубками ТИ-СО<sub>2</sub>-5,0.

Методики, которые использованы в работе, выбраны исходя из цели исследования. Оборудование, в основном, представляет собой сочетание лабораторных приборов и измерительных устройств, которые можно использовать в полевых условиях (вольтметры GDM-8245, АРРА 109N и МУ-65, регистраторы РАД-256, анализатор коррозионной активности грунта АКАГ).

Результаты измерений получены по данным параллельных опытов и подвергались статистической обработке с применением дисперсионного анализа, учета ошибок косвенных измерений, сравнения средних и оценкой статистических ошибок с 5% уровнем значимости.

**В третьей главе** описаны результаты исследования особенностей растворения и активирования стальных анодов в условиях работы системы электрохимической защиты. Были проведены поляризационные измерения на свежеподготовленной поверхности трубной стали 20 в 0,3 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которые показали, что угол тафелевского наклона составляет 0,043±0,003 В (рис. 1), что соответствует механизму Бокриса.

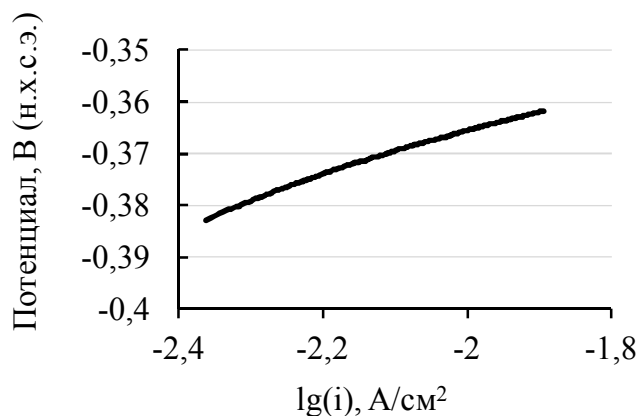


Рис. 1 – Анодная кривая на стали 20 в 0,3 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Угловой

$$\text{наклон } b = \frac{2,3RT}{(\beta + 1)F} = 0,043\text{В}$$



В дальнейшем, при поляризации электродов, подвергавшихся коррозии получить наклон соответствующий  $\sim 0,04$  В не удавалось.

Показано, что при накоплении продуктов коррозии у поверхности анода происходит смещение его потенциала в положительную область (рис.2). Как следует из данных поляризационных измерений, стальные аноды легко покрываются продуктами коррозии, которые приводят к частичной пассивации, росту анодного потенциала, в том числе за счет омической составляющей.

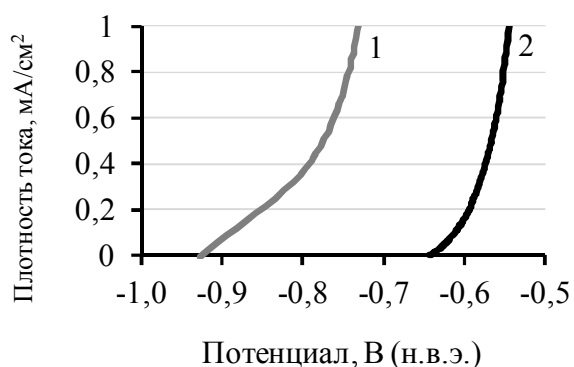


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые в 0,3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на стали 20 после выдержки во влажном грунте: 1 – в течение 1-х суток; 2 – в течение 3-х суток

Активирующее действие переменного тока исследовали как на воздушно окисленных образцах без внешних признаков коррозии, так и на покрытых продуктами коррозии после длительной выдержки во влажном грунте.

Смещение поляризационных кривых (рис. 3), показывает, что по мере роста плотности переменного тока происходит уменьшение поляризуемости. Степень активирования находится в прямой зависимости от плотности переменного тока. Подобное явление отмечено как на стали в растворе электролита, так и на образцах покрытых продуктами коррозии после выдержки их в грунте (рис. 4).

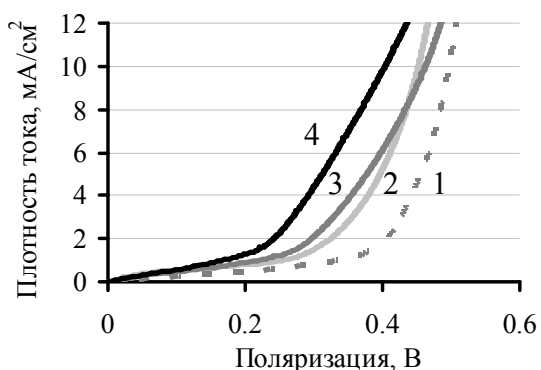


Рис. 3 – Анодные поляризационные кривые на воздушноокисленном электроде без наложения переменного тока 1, и при наложении переменного тока  $f=50$  Гц и плотностью ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ): 2 – 4,16; 3 – 8,3; 4 – 12,5 в течение 5 мин

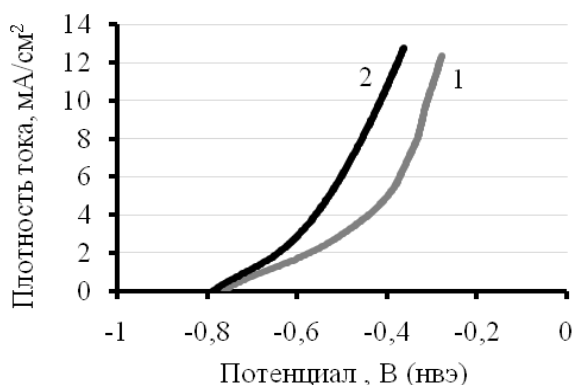


Рис. 4 – Поляризационные кривые на стальном электроде покрытом продуктами коррозии: 1 – до включения переменного тока; 2 – после наложения переменного тока плотностью  $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в течение 5 мин

Влияние частоты переменного тока на процесс активирования анода (рис. 5) проявляется в уменьшении поляризуемости с увеличением частоты. Этот эффект заметно снижается при повышенных плотностях постоянного тока.

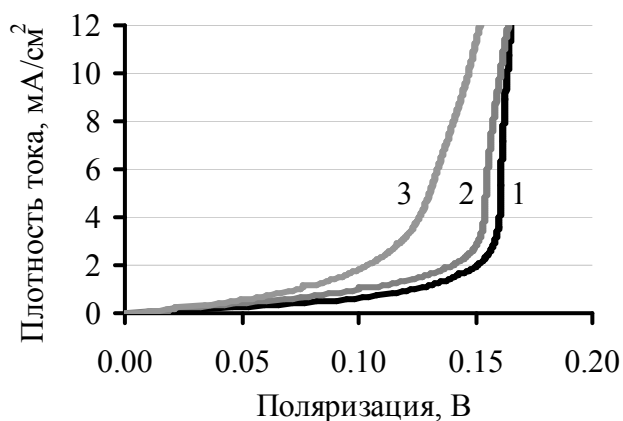


Рис. 5 – Анодные поляризационные кривые на воздушноокисленном стальном электроде при наложении переменного тока плотностью  $4 \text{ mA/cm}^2$  при разных частотах (Гц): 1 – 50; 2 – 100 ; 3 – 150

Анодный потенциал после активирования переменным током сильно сдвигается в отрицательную область, что на практике приведет к уменьшению напряжения в цепи катодной защиты.

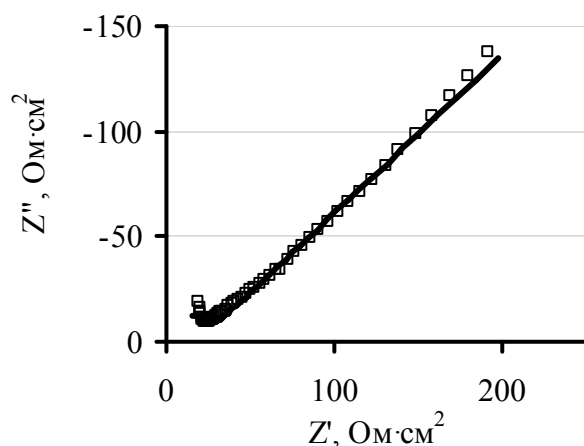


Рис. 6 – Результаты импедансных измерений в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на стали 20 после выдержки образцов в грунте: точки – эксперимент, линия – расчет по эквивалентной схеме (рис. 7)

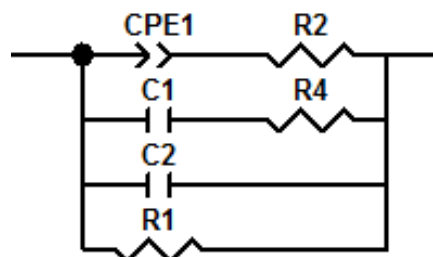


Рис. 7 – Модифицированная эквивалентная схема (по Кеддаму) импеданса стального электрода (сталь 20) после коррозии в грунте:

R1 - сопротивление переноса заряда в катодной реакции и R2 – в анодной; CPE1 – элемент постоянной фазы; C1 и R4 – адсорбционная емкость и сопротивление связанные с продуктами анодного процесса; C2 – емкость двойного электрического слоя

При воздействии переменного тока, модуль межфазного импеданса падает. Это заметно по сравнению годографов импеданса электрода при выдержке его во влажном грунте (суглинок) в течение 3-х суток (рис. 6) и после воздействия на электрод переменного тока (рис.8). Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что сопротивление анодной реакции (R2) снизилось на

порядок. Почти вдвое возросла величина адсорбционной емкости (C1), что указывает на увеличение подвижности адсорбционного слоя, при этом адсорбционное сопротивление R4 уменьшилось.

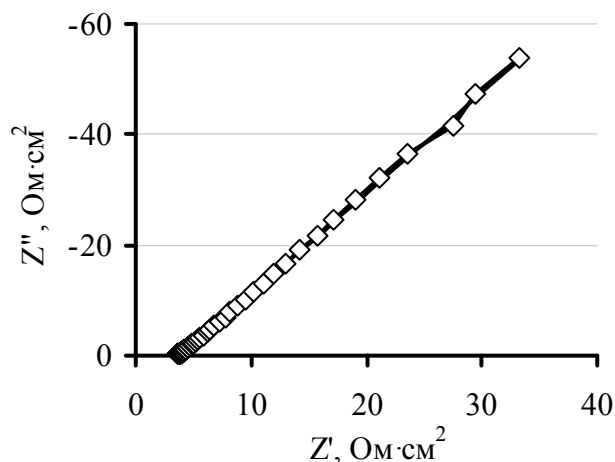


Рис. 8 – Результаты импедансных измерений в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на стали 20, покрытой продуктами коррозии после активирования переменным током: точки – эксперимент, линия – расчет по эквивалентной схеме (рис. 9)

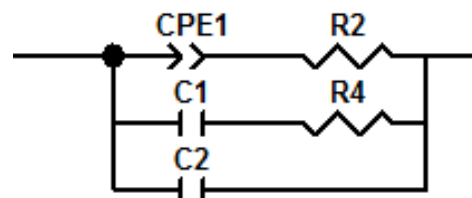


Рис. 9 – Эквивалентная схема импеданса электрода из стали 20, выдержанного во влажном грунте (суглинок), после активирования

Таблица 1. Значения элементов эквивалентных схем (рис. 7 и 9)

Параметр	Размерность	Значение параметра <sup>*)</sup>	
		После коррозии	После активирования
R2	Ом·см <sup>2</sup>	36,52	3,93
CPE1- T	Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-P</sup>	1,22·10 <sup>-3</sup>	2,93·10 <sup>-3</sup>
CPE1- P	-	0,48	0,68
R1	Ом·см <sup>2</sup>	2061	-
C1	мкФ/см <sup>2</sup>	1,84	3,00
R4	Ом·см <sup>2</sup>	92,25	56,01
C2	мкФ/см <sup>2</sup>	0,25	0,19

<sup>\*)</sup> Ошибка в оценке параметров при расчете не превышала 5%

Таким образом, как поляризационные, так и импедансные измерения убедительно показывают, что воздействие переменного тока промышленной частоты активирует поверхность стального анода.

После отключения переменного тока поверхность анода вновь блокируется продуктами растворения. Продолжительность активирующего

действия переменного тока на процесс анодного растворения после его отключения оценивали по смещению поляризационных кривых (рис. 10).

Плотность анодного тока в процессе эксплуатации изменяется в пределах рабочего диапазона, поэтому снижение затрат энергии за счет уменьшения анодного потенциала удобно охарактеризовать интегральной мерой для этого диапазона токов.

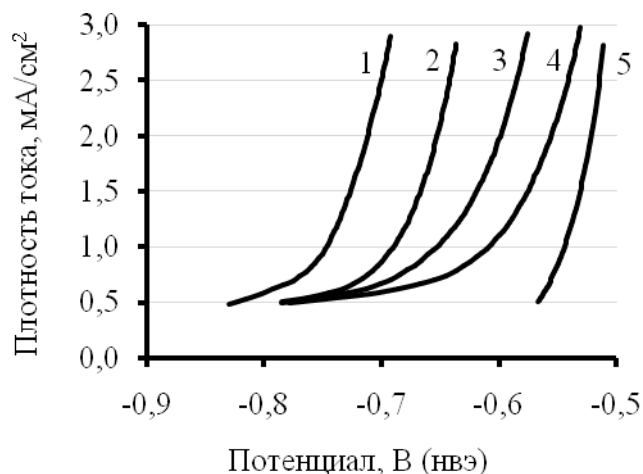


Рис. 10 – Изменение поляризуемости анода в растворе NaCl после предварительной выдержки его в грунте: 5 – до активирования, 1, 2, 3, 4 – при паузе после активирования переменным током плотностью 0,04 мА/см<sup>2</sup>, соответственно 4, 10, 18 и 31 мин

Если разность потенциалов между двумя состояниями анода представить как функцию плотности тока и перейти к удельной характеристике мощности ( $W_{yd}$ ), то получаем:

$$W_{yd} = \frac{1}{i_2 - i_1} \int_{i_1}^{i_2} \Delta E(i) di, \quad (1)$$

Эта величина представляет собой среднее интегральное уменьшение потенциала анода в диапазоне рабочих плотностей тока и является удобной характеристикой процесса активирования. Данный показатель зависит от поляризуемости анодов и интервала рабочих плотностей тока. Выигрыш в потребляемой мощности постоянного тока ( $P$ ) определяется произведением:

$$P = W_{yd} \cdot i_a, \quad (2)$$

где  $i_a$  – средняя рабочая анодная плотность тока.

Изменение удельной мощности для серии анодных кривых с различным временем после активирования приведено на рис. 11.

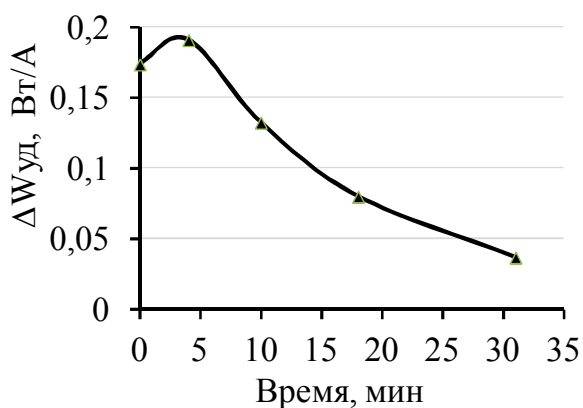


Рис. 11 – Изменение удельной мощности от продолжительности паузы после активирования переменным током плотностью 0,04 мА/см<sup>2</sup> для диапазона анодных плотностей тока 1–3 мА/см<sup>2</sup>

Зависимость времени последействия от продолжительности поляризации переменным током показана на рис. 12.

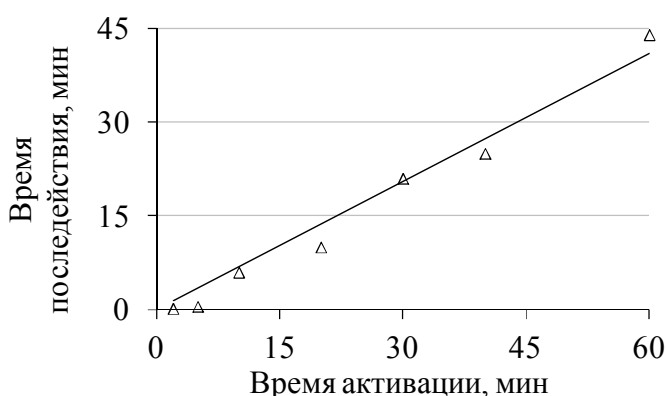


Рис. 12 – Зависимость времени последействия от длительности поляризации анодов в грунте переменным напряжением 33 В при плотности переменного тока 0,04 мА/см<sup>2</sup>

Таким образом, снижение поляризуемости стального анода при его растворении постоянным током требует определенных затрат переменного тока, которое может быть оценено количественно. Для определения экономического эффекта необходимо из экономии энергии постоянного тока за счет активирования, вычесть затраты энергии переменного тока. Разность рассчитывается за период между включениями переменного тока. Оптимальная продолжительность включения переменного тока является технико-экономической категорией и в нашей работе не рассматривалась.

Проведена экспериментальная проверка эффекта активирования на группе анодных заземлителей в натуральных условиях приближенных к реальной эксплуатации катодной защиты подземного сооружения.

Результаты эксперимента представлены на рис. 13.

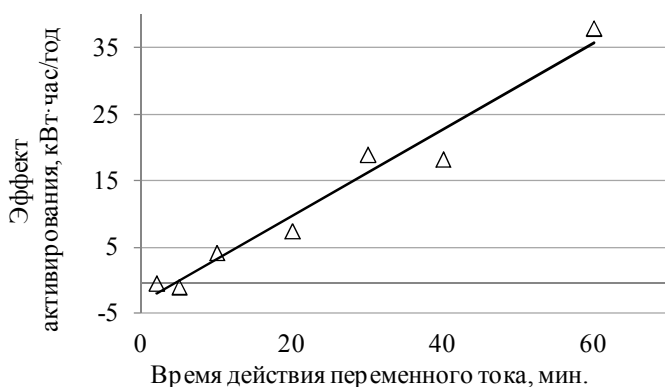


Рис. 13 – Зависимость снижения затрат энергии от длительности активирования переменным током при напряжении 33 В и плотности переменного тока  $0,04 \text{ мА/см}^2$

Полученные данные показали, что при увеличении времени воздействия переменного тока эффект от активирования возрастает. При малой длительности наблюдается увеличение расхода (отрицательные значения эффективности на графике) т.к. возрастание постоянного тока почти не происходит, но дополнительно расходуется энергия переменного тока.

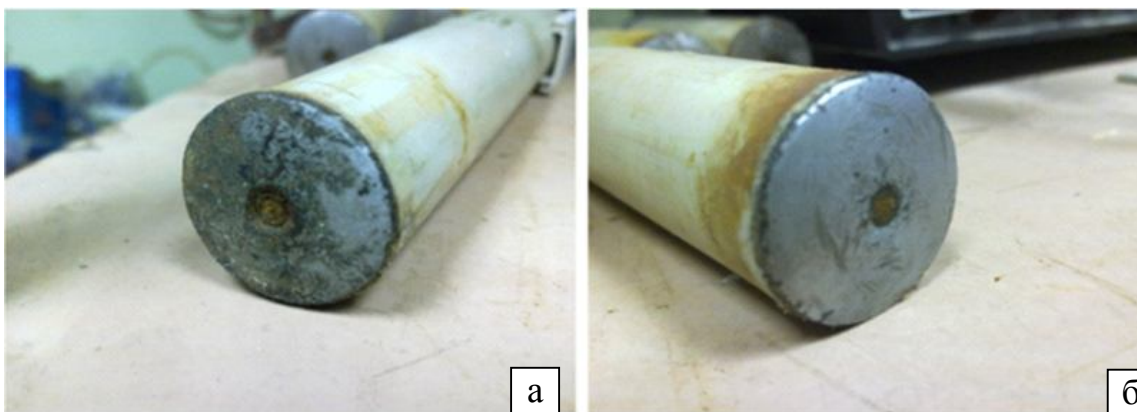


Рис. 14 – Изменение вида поверхности металлических образцов-анодов без воздействия переменного тока (а) и после активирования поверхности переменным током (б)

Электрохимический аспект действия переменного тока наглядно иллюстрирует рис. 14. Видно, что в отсутствие активирования (рис. 14а) на поверхности анода видны следы неравномерного растворения. При активировании переменным током поверхность гладкая, наблюдается эффект, напоминающий электрополирование (рис. 14б).

Таким образом, опробованная схема одновременной подачи постоянного защитного тока и активирования анода переменным током показала свою эффективность.

**В четвертой главе** рассмотрены электрохимические явления в системах электрохимической защиты с малоизнашиваемыми анодами, используемыми для защиты от подземной коррозии. Применение таких анодов имеет ряд специфических особенностей, связанных с отличием физико-химических

характеристик грунта от свойств растворов электролитов. Как показывают оценочные расчеты, при номинальной нагрузке, в непосредственной близости от анода рассеивается мощность свыше  $22 \text{ Вт/см}^3$ . Скорость нагрева приэлектродного пространства приблизительно составляет  $3,2 \text{ град/мин}$ . В условиях низкой теплопроводности среды это приведет к сильному нагреву и осушению прилегающего грунта. Эксперимент в глинистом грунте это подтвердил (рис. 15)

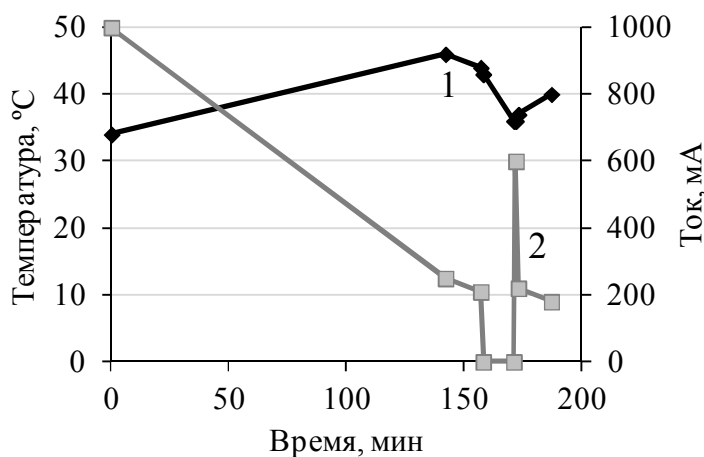


Рис. 15 – Изменение температуры и тока в условиях поляризации оксидно-рутениевого анода в глинистом грунте.  
1 – температура прианодного слоя грунта; 2 – ток анода

Эксперименты по изучению анодной поляризации были проведены в различных средах (грунтовый электролит, увлажненная глина, песок и торф) с использованием технически доступных коммерческих анодных материалов. Были исследованы биметаллические медь-титановые аноды с поверхностью, покрытой металлической платиной или оксидами иридия, а также двухкомпонентным покрытием из оксидов рутения и иридия.

Результаты испытаний малоизнашиваемых анодов в различных средах показывают, что эффект от возможного повышения плотности тока можно получить только в сильно обводненных средах. Необходимо искать альтернативные способы применения такого рода материалов в качестве анодов при защите подземных сооружений.

В случае применения анодов в системах электрохимической защиты важно не только увеличить рабочую поверхность электрода, но и распределить электрохимический процесс в объеме, снизив тем самым плотность рассеиваемой в прианодном пространстве энергии. Решить эту задачу можно с помощью применения трехмерных электродов, полученных с использованием хорошо проводящего сыпучего материала, например, кокса.

Для достижения такого эффекта необходимо вблизи металлического токоподвода создать высокопористую проводящую среду с электронным контактом к нему. Таким образом, возникает задача формирования вокруг анода слоя кокса определенной плотности, которая бы обеспечивала

электронный контакт как между электродом и коксом, так и между отдельными частицами кокса (рис. 16). Расчет плотности или степени заполнения объема электропроводными гранулами для создания определенной проводимости является задачей теории протекания.

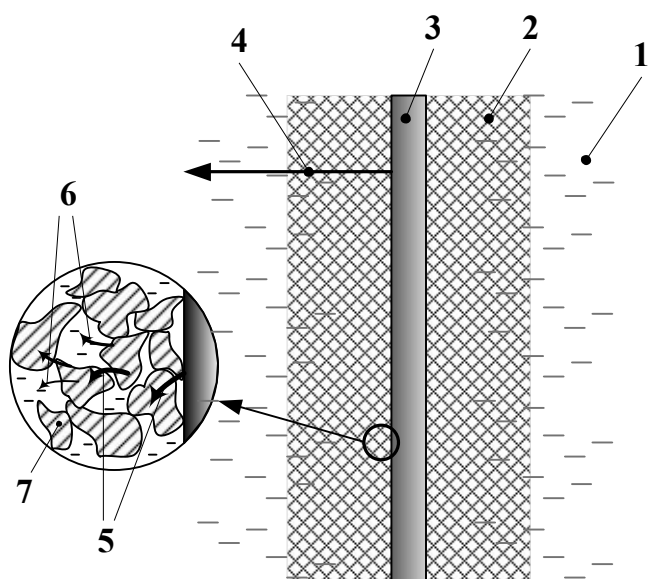


Рис. 16 – Схема растекания тока неустойчивого электрода с коксовой засыпкой в увлажненной среде. 1 – грунтовый электролит; 2 – коксовая засыпка; 3 – неустойчивый электрод; 4 – направление тока заземлителя; 5 – ток электронной проводимости; 6 – ток ионной проводимости; 7 – частицы кокса

В приближении континуальной модели электропроводность полидисперсной системы ( $\sigma_m$ ) в этом случае представляют как функцию заполнения пространства проводящим компонентом:

$$\sigma_m(x) = \sigma_0(x - x_c)^t \quad (3)$$

Здесь  $x = 0,5$  – объемная доля заполнения пространства проводящим веществом, полученная экспериментально;  $x_c = 0,23$  – объемная доля, при которой возникает проводимость (порог протекания);  $t = 1,6$  – критический индекс электропроводности;  $\sigma_0$  – электропроводность проводящего компонента в компактной форме, т.е. брикетированного кокса (равна  $617 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ). В результате расчета получили значение удельной электропроводности для трехмерного электрода в  $76 \pm 36 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

В работе проведен ряд сравнительных измерений, в которых использовали неустойчивый электрод (платину) в коксовой засыпке и без засыпки. Как видно из сопоставления поляризационных кривых (рис. 17), наблюдается значительное увеличение силы тока при одновременном снижении поляризуемости на насыпном аноде. По данным седиментационного анализа были рассчитаны число, размеры и площадь частиц кокса в засыпке. Эти данные позволили оценить реальную плотность тока на насыпном электроде. Несмотря на очень большую разницу в силе тока плотности тока на электродах сравнимы (таблица 2). Это значит, что определяющим в увеличении



силы тока является развитие поверхности. Вместе с тем, эффект деполяризации действительно наблюдается. Факт смещения бестокового потенциала анода в отрицательную сторону, несомненно, указывает на наличие деполяризующего эффекта.

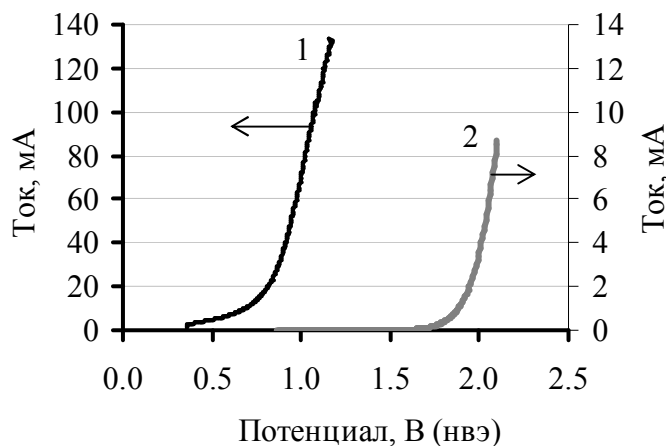


Рис. 17 – Анодные поляризационные кривые в растворе 0,3 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на электродах:  
1 - с коксовой засыпкой;  
2 - на платине

Таблица 2. Сила тока и расчетная плотность тока при величине анодной поляризации 0.818 В для двух типов электродов

Электрод	Сила тока, мА	Средняя плотность тока, мА/см <sup>2</sup>
Кокс	132	0,195
Платина	0.0762	0,441

Таким образом, можно заключить, что значительное, более чем на 3–4 порядка, увеличение тока на электроде с засыпкой при потенциалах 1–1,5 В связано как с увеличением электродной поверхности, так и с деполяризацией процесса.

Для расчета изменения потенциала в объеме насыпного коксового электрода с нерастворимым токоподводом разработан численный метод. За основу взята модель В.С. Даниэль-Бека<sup>1</sup> по распределению потенциала в пористом электроде:

$$\frac{d^2(\Delta E)}{dy^2} = S_V \left( \frac{1}{\sigma_m} + \frac{1}{\sigma_{жс}} \right) i(\Delta E) \quad (4)$$

Здесь  $\sigma_m$  и  $\sigma_{жс}$  – соответственно проводимости в твердой и жидкой фазах;  $\Delta E$  – поляризация на расстоянии  $y$  от токоподвода в глубине насыпного электрода;  $S_V$  – удельная поверхность насыпного электрода (м<sup>-1</sup>);  $i$  – плотность тока электродной реакции.

<sup>1</sup> Даниэль-Бек, В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов. I. О распределении тока и потенциала внутри электрода // ЖПХ. -1948. –Т.22, № 6. – С.697-710

В случае линейной зависимости плотности тока от поляризации  $i = k\Delta E$  ( $k$  представляет величину проводимости электрохимической реакции и имеет размерность  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$ ) получено уравнение:

$$y(\Delta E) = \int_{\Delta E}^{\Delta E(0)} \frac{1}{\left( \left( \frac{i_m(0)}{\sigma_m} \right)^2 + S_V \cdot \left( \frac{1}{\sigma_m} + \frac{1}{\sigma_{жс}} \right) \cdot k \cdot (\Delta E(0)^2 - \Delta E^2) \right)^{0,5}} d\Delta E \quad (5)$$

Здесь  $i_m$  – плотность тока в твердой фазе;  $\Delta E(0)$  – поляризация в месте токоподвода.

Для экспоненциальной зависимости  $i = i^* \exp\left(\frac{\beta z F \Delta E}{RT}\right)$  уравнение принимает вид:

$$y(\Delta E) = \int_{\Delta E}^{\Delta E(0)} \frac{1}{\left\{ \left( \frac{i_m(0)}{\sigma_m} \right)^2 + 2S_V \frac{RT}{\beta z F} \left( \frac{1}{\sigma_m} + \frac{1}{\sigma_{жс}} \right) i^* \left[ \exp\left(\frac{\beta z F \Delta E(0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta z F \Delta E}{RT}\right) \right] \right\}^{0,5}} d\Delta E \quad (6)$$

Здесь  $i^*$  – формальная константа, соответствующая коррозионной плотности тока в отсутствие внешней поляризации.

Данные для модельного расчета распределения поляризации в коксовой засыпке указаны в таблице 3, а сравнение результатов расчета по обоим типам распределения представлены на рис. 18.

Измеренное на расстоянии 1 см от электрода значение поляризации находится чуть ближе к экспоненциальному распределению, но четкого разграничения между этими зависимостями в данном эксперименте получить не удалось.

Как видно на рисунке, наблюдается сильное снижение с расстоянием поляризации, а, следовательно, и тока. Но, как показывает моделирование, при более удачном выборе параметров жидкой и твердой фаз, зона спада поляризации существенно расширяется.

Таблица 3. Параметры, использованные для модельного расчета распределения поляризации в насыпном коксовом аноде с оксидно-рутениевым токоподводом

Параметр	Размерность	Символ	Значение <sup>**)</sup>
Плотность тока на токоподводе	$\text{А}/\text{м}^2$	$i$	10
Поляризация на токоподводе	В	$\Delta E$	0,591
Электропроводность насыпного анода*	$\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	$\sigma_m$	$76 \pm 36$
Электропроводность минерализованной воды	$\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	$\sigma_{жс}$	0,05
Удельная поверхность насыпного анода*	$\text{м}^{-1}$	$S_V$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^3$

Удельная проводимость анодной реакции на угле для уравнения (5) (эксперимент, расчет)	$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$	$k$	0,11
Плотность тока при стационарном потенциале в уравнении (6)*	$\text{А}/\text{м}^2$	$i^*$	$1,47\cdot 10^{-4}$
Коэффициент переноса	-	$\beta$	0,066
Количество электронов	-	$z$	4

\*) Расчет; \*\*) В случаях, где ошибка не указана, она не превышала 5%

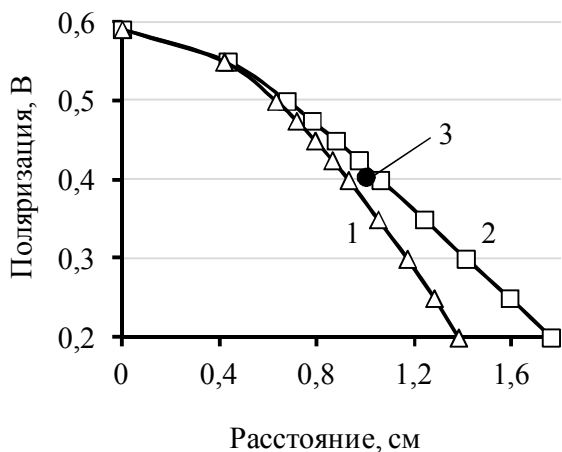


Рис. 18 – Расчет изменения поляризации с расстоянием от токоподвода при зависимости плотности тока от поляризации: 1 – линейной; 2 – экспоненциальной; 3 – экспериментальное значение потенциала на удалении 1 см от токоподвода

Ряд проведенных экспериментов на лабораторной модели системы электрохимической защиты в грунте (увлажненный суглинок), с применением нерастворимого анода (нержавеющей стали), позволил сравнить эффективность применения засыпки из кокса и коксо-минерального активатора. Самая высокая поляризация и низкая плотность тока наблюдается при контакте с грунтом (рис.19а). Использование хорошо проводящего активатора (удельное сопротивление составляет  $0,48 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ) значительно улучшает картину (рис. 19б). Однако самого впечатляющего эффекта удастся добиться при использовании насыпного анода (рис. 19в). Прямые экспериментальные измерения удельной проводимости кокса в засыпке составили  $35\pm 21 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ , что по порядку величины совпадает с рассчитанной проводимостью по теории протекания ( $76 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ , таблица 3).

Опыты на модели катодной защиты с нерастворимым анодом в увлажненном грунте при задании постоянной плотности тока на аноде-токоподводе ( $4,6 \text{ мА}/\text{см}^2$ ) показали, что увеличение сопротивления, связанное с обезвоживанием прианодного пространства наступает особенно быстро, когда анод находится непосредственно в грунте (рис. 20). Процесс обезвоживания идет медленнее в контакте с активатором и длится дольше всего при работе в коксовой засыпке.

Очевидно, что использование коксовой засыпки в качестве трехмерного электрода позволит решить проблему повышения единичной мощности нерастворимого анода без значительного увеличения напряжения в цепи катодной защиты.

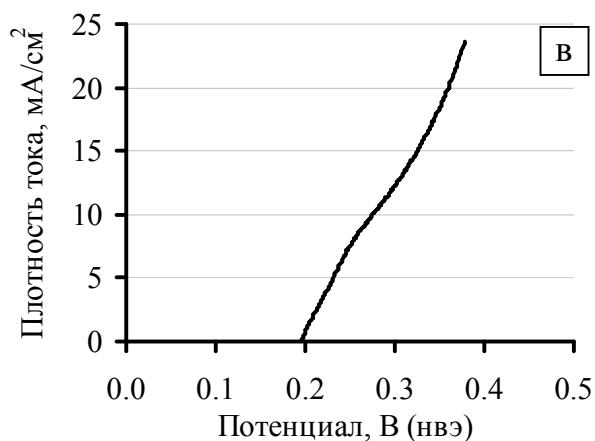
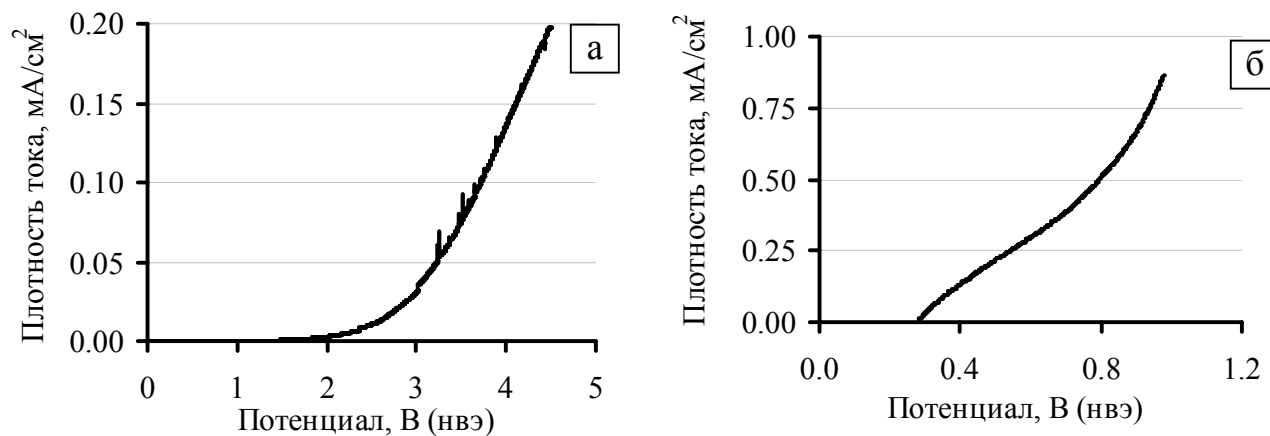


Рис. 19 – Поляризационные кривые нерастворимого анода из нержавеющей стали в увлажненном грунте (суглинок): а) без засыпки, б) с коксо-минеральным активатором, в) с коксовой засыпкой

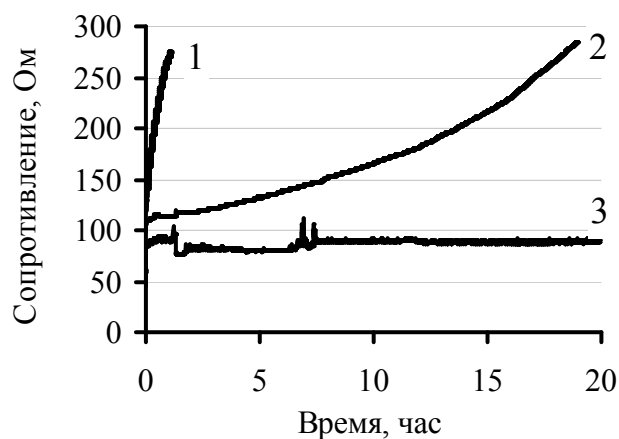


Рис. 20 – Изменение сопротивления модельной ячейки при работе анодов из нержавеющей стали в увлажненном грунте (суглинок): 1 – без засыпки, 2 – с коксо-минеральным активатором, 3 – с коксовой засыпкой

Была проведена серия поляризационных измерений на крупно-лабораторной установке с нерастворимыми анодами различных типов в водной среде при максимально допустимом напряжении 100 В, разрешенном в системах электрохимической защиты. Опыты показали, что максимальные плотности токов без коксовой засыпки не превышают 35–45 мА/см<sup>2</sup>. С

коксовой засыпкой плотности тока возрастают до 90–100 мА/см<sup>2</sup> в расчете на поверхность токоподвода. При длительной поляризации нерастворимых анодов в коксовой засыпке в картонных чехлах из-за перегрева токоотдача снижается. Для промышленного использования технологии с насыпным анодом потребуется подобрать другие материалы, обеспечивающие необходимую прочность, низкое электрическое сопротивление и достаточную теплопроводность.

С помощью поляризационных измерений в электрохимической ячейке, замеров напряжения на лабораторной модели и крупно-лабораторной установке электрохимической защиты показано, что применение трехмерного насыпного коксового электрода с токоподводом из малоизнашиваемого анода, за счет увеличения активной поверхности и деполяризующего эффекта, в 2,5–20 раз повышает допустимую силу тока при неизменном напряжении катодной защиты.

В лабораторных условиях проведена оценка расхода коксовой засыпки при работе нерастворимого анода. При разных плотностях анодного тока выполнено две параллельные серии опытов по определению концентрации накопившегося в сборном колоколе над анодом диоксида углерода (продукта одной из основных реакций окисления углерода). Полученные таким образом результаты расхода кокса для всех испытанных плотностей тока приведены на рис. 21.

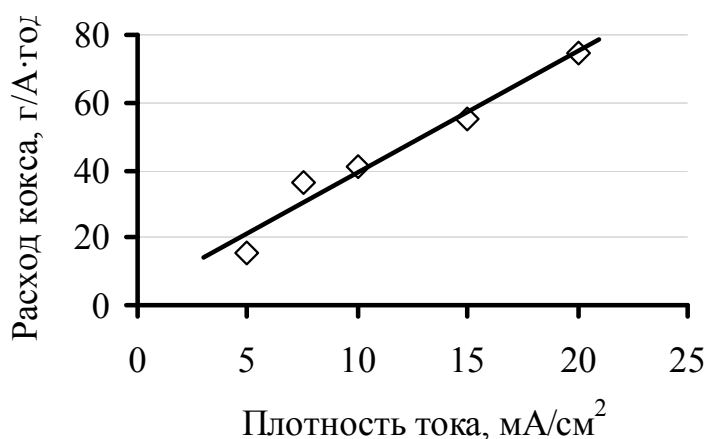


Рис. 21 – Зависимость расхода коксовой засыпки от анодной плотности тока в расчете на поверхность нерастворимого токоподвода

При площади анода 200 см<sup>2</sup> и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> общий ток на анод в засыпке составил 2 А. При этом на один анод расход коксовой засыпки равен 82,8 грамма в год, что в процентах от общей массы кокса в засыпке составляет 1–1,5% в год.

## **Выводы:**

1. Разработаны новые и модифицированы известные электрохимические методы исследования анодов в грунтах, имитирующие работу в системах электрохимической катодной защиты подземных сооружений.

2. Обнаружено, что при наложении переменного тока на стальные растворимые аноды, эксплуатируемые в грунте, происходит активирование, заключающееся в смещении потенциала анода в отрицательную область и уменьшении напряжения в цепи катодной защиты.

3. Разработан электрохимически обоснованный метод воздействия переменного тока на продолжительность активного состояния стальных растворимых анодов. Испытания в натуральных условиях дали расчетную экономию энергии до  $38 \pm 4$  кВт·час/год на одну станцию катодной защиты.

4. Установлено, что применение малоизнашиваемых анодов при высоких плотностях тока в грунте приводит к обезвоживанию прианодного слоя, сопровождающегося резким повышением сопротивления растеканию анодного тока.

5. Впервые в системе электрохимической катодной защиты для уменьшения действующей анодной плотности тока предложено использовать малоизнашиваемый анод в качестве токоподвода к коксу, который выполняет функцию трехмерного электрода с высокоразвитой поверхностью.

6. Разработан численный метод расчета распределения потенциала в насыпном коксовом электроде с токоподводом из малоизнашиваемого анода. Расчет основан на экспериментально определяемых кинетических параметрах анодных реакций. Результаты расчета верифицированы в опытах на крупнолабораторной установке электрохимической защиты.

7. С помощью лабораторных опытов и натуральных испытаний показано, что применение трехмерного насыпного коксового электрода с токоподводом из малоизнашиваемого анода, за счет увеличения активной поверхности и деполяризующего эффекта, позволяет повысить допустимую силу тока при неизменном напряжении катодной защиты в 2,5–20 раз.

## **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

### *Публикации в изданиях рекомендованных ВАК РФ*

1. Попов, А.В. Эффект последствия переменного тока на растворение стальных анодных заземлителей / **А.В. Попов**, В.М. Рудой, В.А. Желобецкий, Н.И. Останин, П.В. Алимпиев // Коррозия: материалы, защита. – 2013 – №3 – С. 16-20.

2. Попов, А.В. Метод повышения эффективности анодных заземлителей в системе защиты от коррозии / **А.В. Попов**, В.А. Желобецкий, В.М. Рудой, Н.И. Останин, О.А. Неволлина // Вестник Тамбовского университета. Серия:

естественные и технические науки. ТГУ им. Державина. –2013. – Т. 80. – № 5. – С. 2240-2243.

3. Ермаков, А.В. Разработка и испытания композиционных анодных заземлителей для электрохимической защиты от коррозии / А.В. Ермаков, С.В. Никифоров, М.С. Игумнов, Е.С. Студенок, В.А. Попов, В.А. Желобецкий, **А.В. Попов** // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2013. – №11. – С. 30-36.

4. Попов, А.В. Перспективы использования малоизнашиваемых анодов в качестве токоподводов к коксовой засыпке / **А.В. Попов**, В.М. Рудой, В.А. Желобецкий, Н.И. Останин, О.А. Неволина // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – №1. – С. 5-14.

*Другие статьи, тезисы и материалы конференций:*

1. Попов, А.В. Повышение эффективности работы анодных заземлителей / **А.В. Попов** // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: сб. материалов Всеросс. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием г. Екатеринбург, 13-16 декабря 2011 г. – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – С. 189-192.

2. Попов, А.В. Влияние переменного тока на поляризационные характеристики стальных анодов / **А.В. Попов**, В.М. Рудой, В.А. Желобецкий, Н.И. Останин // Защитные и специальные покрытия. Обработка поверхности в машиностроении и приборостроении: сб. статей VIII Всеросс. научно-практ. конф. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2011. – С. 66-68.

3. Попов, А.В. Влияние переменного тока на поляризационные характеристики стальных анодов / **А.В. Попов** // Коррозия, старение и биоповреждение материалов во всеклиматических условиях как основной фактор надёжности и ресурса сложных технических систем: сб. тезисов и статей научной школы для молодежи, г. Новочеркасск, 9-10 ноября 2011 г. – Новочеркасск: ЛИК – 2011 – С. 59-62.

4. Попов, А.В. Влияние переменного тока на электрохимическое поведение анода в схеме защиты подземных трубопроводов от коррозии / **А.В. Попов**, В.М. Рудой, Н.И. Останин, В.А. Желобецкий, П.А. Алимпиев // Покрытия и обработка поверхности 2012: сб. статей 9-ой Междунар. научно-практ. конф. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 99-100.

5. Попов, А.В. Исследование кинетики анодного растворения и влияния переменного тока на электрохимическое поведение стали / **А.В. Попов**, П.А. Алимпиев // Сб. материалов VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 487-489.

6. Попов, А.В. Влияние переменного тока на электрохимическое поведение анода в схеме защиты подземных трубопроводов от коррозии / **А.В. Попов**, В.А. Желобецкий, В.М. Рудой, Н.И. Останин, П.В. Алимпиев, О.А. Неволина // ТехНАДЗОР. – 2013. – № 5. – С. 144-145.

7. Попов, А.В. Повышение энергоэффективности электрохимической защиты от коррозии / **А.В. Попов** // Энерго- и ресурсосбережение.

Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: сб. материалов Всеросс. научно-прак. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием г. Екатеринбург, 12-15 декабря 2012 г. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 162-164.

8. Попов, А.В. 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 // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Российской конф. (с междунар. участием) : В 2-х т. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – Т.2. – С. 192-194.

9. Ермаков, А.В. Разработка новых перспективных материалов для анодов электрохимической защиты от коррозии / А.В. Ермаков, М.С. Игумнов, Е.С. Студенок, В.А. Желобецкий, **А.В. Попов** // Коррозия территории «НЕФТЕГАЗ». – 2012. – №3. – С. 62-65.

10. Попов, А.В. Насыпные аноды с нерастворимым электродом в качестве токоподвода в модельных системах электрохимической защиты./ **А.В. Попов**, А.А. Смирнов, А.М. Самофеев, В.М. Рудой, О.А. Неволлина // Теория и практика современных электрохимических производств: сб. материалов III Междунар. научно-прак. конф. – Санкт-Петербург: СПбГТИ (ТУ), 2014. – С. 182-183.