

ПОДПИСНОЙ ИНДЕКС ПО КАТАЛОГУ РОСПЕЧАТИ 45933

КОРРОЗИЯ

ТЕРРИТОРИИ
НЕФТЕГАЗ

№ 3(35)
сентябрь 2016

выходит с мая 2005 года

все о защите материалов и поверхностей



www.neftegas.info

11 Комплексный мониторинг подземных трубопроводов. Работа в новых технологических и экономических реалиях

40 Определение остаточного ресурса оборудования и материалов системы противокоррозионной защиты

88 О контроле параметров катодной защиты в системах коррозионного мониторинга

76

Проектирование средств электрохимзащиты на СМГ «Бованенково – Ухта». Итоги строительства и пусконаладочных работ

18+



УДК 620.193

А.И. Яблuchанский¹, e-mail: ayabluchansky@gsg.spb.ru¹ АО «Гипроспецгаз» (Санкт-Петербург, Россия).

О КОНТРОЛЕ ПАРАМЕТРОВ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ В СИСТЕМАХ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА

Рекомендуемая нормативными документами методика измерения поляризационного потенциала U_p трубопровода требует более глубокого методического обеспечения и реализации измерительных схем, повышающих точность измерения U_p , что позволит определять параметры катодной защиты, близкие к оптимальным, с одновременным контролем скорости остаточной коррозии в дефектах защитного покрытия трубопровода.

Ключевые слова: остаточная коррозия, поляризационный потенциал, катодная защита, дистанционный мониторинг, электрохимическая импедансная спектроскопия.

В ПАО «Газпром» проводится большая работа по решению комплексной задачи – созданию системы управления техническим состоянием и целостностью (СУТСЦ) газотранспортной системы (ГТС). Противокоррозионная защита (ПКЗ) объектов ГТС рассматривается как один из элементов СУТСЦ. При этом система дистанционного коррозионного мониторинга (СКМ), входящая в состав ПКЗ, должна стать неотъемлемой частью СУТСЦ. Одна из основных задач СКМ при формировании входных данных СУТСЦ – количественное определение скорости остаточной коррозии $K_{ост}$ трубопроводов. Данные СКМ рассматриваются в СУТСЦ как одни из параметров при расчете остаточного ресурса трубопроводной системы.

В работе [1] обращается внимание на то, что новые научно-технические разработки в области катодной защиты трубопроводов должны найти применение в практике противокоррозионной защиты. В частности, внедрение СКМ в состав ПКЗ трубопровода позволяет решить вопрос выбора оптимальных параметров катодной защиты с одновременным контролем скорости оста-

точной коррозии по безразмерному критерию $K_{кз} = j_{кз} / j_{пр}$ как отношению плотности тока катодной защиты на дефектах в защитном покрытии $j_{кз}$ к предельной плотности тока коррозии, контролируемой кислородом $j_{пр}$ [2]. Основные преимущества контроля параметров катодной защиты по критерию $K_{кз}$ при поддержании его в пределах 3–5:

- рациональное использование электроэнергии;
- предотвращение вероятности отслаивания защитного покрытия;
- снижение вероятности наводороживания стали трубы в дефектах покрытия;
- снижение вероятности коррозии переменным током;
- контроль и управление скоростью остаточной коррозии (рис. 1).

Отсутствие в нормативно-технических документах (НТД) требований контроля параметров катодной защиты по плотности тока сдерживает применение этого критерия. За нормативный критерий параметров катодной защиты, при котором коррозионные процессы на стальной поверхности подземной трубы, непосредственно контактирующей с электролитом, подавляются до приемлемого уровня, принят по-

ляризационный потенциал U_p . Этот критерий основывается на электрическом потенциале, возникающем непосредственно на границе «сталь – грунтовый электролит» под воздействием катодной защиты. В соответствии с НТД, катодная защита стали в дефектах покрытия обеспечивается, когда ее потенциал U_p находится в пределах диапазона $-0,85 \div -1,15$ В [3, 4].

Поляризационный потенциал как основной нормативный критерий катодной защиты несет ценную информацию, но не содержит главного – по нему не определить скорость остаточной коррозии стали в дефектах защитного покрытия. По поляризационному потенциалу, который указывает только на термодинамическую возможность

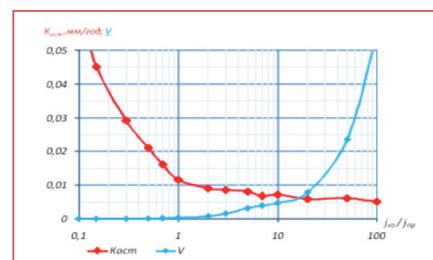


Рис. 1. Зависимость скорости остаточной коррозии $K_{ост}$ и объема V ($V = \gamma \cdot 640$ мл/см²) выделившегося водорода от соотношения $j_{кз}/j_{пр}$

Таблица 1. Значения U_p ($t=0$ мкс) в сравнении с измерениями U_p ($t>0$ мкс)

КИП №2; электрод сравнения ЭНЭС-3М; $S_{вз} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$				
U	Тест		Серийный прибор	
	B	t, мкс	B	t, мкс
U_{tz}	-1,965	<0	-2,0	<0
U_p	-1,208	0	-	-
U_p	-0,914	72-192	-0,91	200

протекания коррозии или защиты и не контролирует $K_{ост}$ стали в дефектах защитного покрытия, без дополнительных критериев не построить эффективную ПКЗ трубопроводной системы. В то же время ПКЗ трубопровода предназначена для выполнения основной задачи – предотвращения коррозионных угроз путем ограничения и контроля скорости остаточной коррозии защищаемых объектов.

С учетом требований НТД и основной задачи ПКЗ экспериментальными исследованиями установлено, что смещение поляризационного потенциала на величину $\Delta U_{p-opt} \approx 0,20-0,25$ В относительно естественного потенциала U_e трубной стали в дефектах защитного покрытия трубопровода, измеренного в конкретных физико-геологических условиях, обеспечивает отношение $j_{кз}/j_{пр}$ в пределах 3÷5, при котором $K_{ост}$ сталей трубного сортамента не превышает 0,01-0,007 мм/год и обеспечивает оптимальные параметры катодной защиты [2]. При ориентации на величину смещения ΔU_{p-opt} , обеспечивающую оптимальные параметры катодной защиты, возникает вопрос о методах измерения поляризационного потенциала с приемлемой для этого точностью. Измеряемая в реальных условиях разность потенциалов «труба – земля» U_{tz} (в международной терминологии – U_{off}) содержит кроме U_p еще и величину падения напряжения на защитном покрытии трубопровода, на отложениях в дефектах покрытия, в грунтах, вмещающих трубопровод, и т.п.



Рис. 2. Фрагмент типового графика (Тест) зависимости $U_p=f(t)$ в интервале 24–192 мкс с экстраполяцией U_p на $t=0$ (а) и график зависимости $U_p=f(t)$, построенный по данным измерений (б). Показания шкалы прибора (а): U_1 – разность потенциалов U_{tz} ; I – ток поляризации ВЭ; F_1 – потенциал ВЭ при $t>200$ мкс; F_2 – потенциал ВЭ при $t=0$. Пересчет показаний прибора вертикальной оси (и) в потенциал трубопровода $U=5 \cdot u$, В. Значения потенциалов ВЭ по графику (б): $U_{tz} = -1,965$ В, $U_{p,72-92\text{мкс}} = -0,914$, $U_{p,0\text{мкс}} = -1,208$ В

(омическое падение напряжения $U_{ом}$): $U_{tz} = U_e + U_p + U_{ом}$. Измерить непосредственно величину U_p прибором в трассовых условиях не представляется возможным. Методы исключения омической составляющей из измеряемой величины потенциала U_{tz} трубопровода разрабатывались многими исследователями, однако далеко не все они могут быть использованы в полевых условиях либо из-за сложности схем, либо из-за больших затрат труда и времени, либо из-за геоэлектрической обстановки в районе измерений.

МЕТОДЫ, РЕКОМЕНДОВАННЫЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ:

- 1) метод отключения защитного тока сооружения;
- 2) метод отключения тока поляризации вспомогательного электрода (ВЭ).

Оба метода основаны на одном принципе – прерывании процесса катодной поляризации защищаемого объекта и измерении его электрического потенциала после некоторой задержки времени t для исключения переходных процессов при отключении тока катодной поляризации (в международной терминологии – U_{off}). Для того чтобы получить значение U_p в момент отключения ($t=0$) необходимо выполнить серию измерений с различными временами задержки, получить характер спада U_p во времени t и, используя зависимость $U_p=f(t)$,

экстраполировать значение U_p на время $t=0$, что соответствует поляризационному потенциалу сооружения, находящегося под катодной защитой до момента ее отключения. Основной метод, который в настоящее время рекомендован для использования в полевых условиях и реализован в системах дистанционного коррозионного мониторинга при контроле параметров катодной защиты по U_p , – метод отключения тока поляризации вспомогательного электрода [3, 4]. В национальных стандартах и в отраслевых нормативных документах рекомендации по временам задержки измерения U_p после отключения ВЭ от системы катодной защиты и требования по экстраполяции значений U_p на время $t=0$ отсутствуют. В измерительных блоках, предназначенных для измерения U_p в системах дистанционного коррозионного мониторинга с интегрированными силовыми блоками катодной защиты, время первого измерения от момента отключения ВЭ устанавливается от первых сотен до первых тысяч микросекунд. При этом экстраполяция значений U_p на время $t=0$ не производится, что приводит к существенным погрешностям при определении параметров катодной защиты по критерию U_p . Выполненные сотрудниками АО «Гипроспецгаз» многочисленные измерения U_p по методике отключения ВЭ с экстраполяцией значений U_p на $t=0$ показывают необходи-

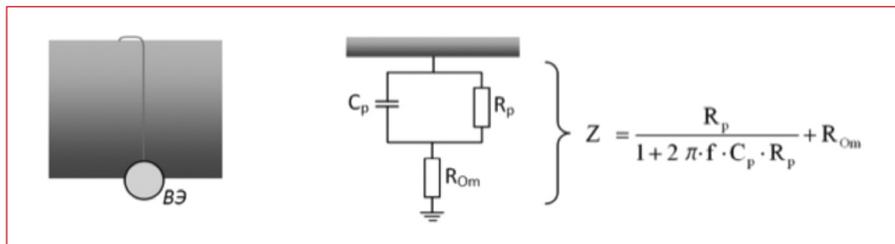


Рис. 3. Эквивалентная схема электрохимической ячейки (схема Рэнделса) для вспомогательного электрода ВЭ: Z – импеданс электрохимической ячейки; C_p – емкость «двойного слоя»; R_p – поляризационное сопротивление электрода; R_{om} – омическое сопротивление электрода; f – частота тока

мость детальной градации времен задержек на начальной ветви кривой $U_n=f(t)$ в диапазоне до 200 мкс. Типовой график (Тест) зависимости $U_p=f(t)$ начального участка спада U_p приведен на рисунке 2.

Сопоставление полученных значений потенциалов (рис. 2) с измерениями серийным прибором при минимальной для применяемого прибора задержкой 200 мкс, выполненными в той же точке, представлены в таблице 1. Значения $U_{p, t=0 \text{ мкс}}$ отличаются от значений $U_{p, t=200 \text{ мкс}}$ более чем на 0,2 В.

Многочисленные измерения, выполненные в различное время и в различных условиях, показывают, что измерения U_p методом отключения ВЭ с минимальной задержкой 200 мкс приводят к отличиям в среднем на 0,1–0,2 В от значения U_p , полученного путем экстраполяции зависимости $U_p=f(t)$, снятой при детальной временной градации начальной ветви спада потенциала ВЭ, на время $t=0$ мкс.

Представленные данные показывают, что измерения U_p методом

отключения ВЭ требуют более глубокого методического обеспечения и реализации измерительных схем, позволяющих получать значения U_p в СКМ в режиме реального времени с приемлемой для практики точностью, что позволит поддерживать параметры катодной защиты в режиме, близком к оптимальному по критерию ΔU_{p-opt} .

В промышленности при решении разнообразных задач, от высокоточного исследования структуры границы «электрод – электролит» до выяснения тонких деталей механизма электрохимических процессов композитных материалов, все большее применение находит метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) или электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС, EIS). Сущность метода состоит в исследовании импеданса (комплексного сопротивления) электрохимической ячейки как функции от частоты. В основе метода лежит изучение реакции электрохимической системы, находящейся в стационарном состоянии,

на действие слабых возмущений синусоидального электрического сигнала. Требование к величине возмущающего сигнала обусловлено условием, чтобы ответная реакция электрохимической системы на этот сигнал описывалась линейной зависимостью [5].

В последнее время основные положения метода ЭИС находят применение и в коррозионных исследованиях в части измерения поляризационного потенциала подземных трубопроводов в полевых условиях. Большая научно-исследовательская и практическая работа в реализации этого метода для определения поляризационного потенциала в системах дистанционного коррозионного мониторинга выполнена Ларсом Нильсеном [6, 7]. Определение поляризационного потенциала подземного трубопровода без отключения катодной защиты базируется на методе непосредственного измерения омического падения напряжения U_{om} и вычитания полученного значения из значения суммарного потенциала с омической составляющей U_{tz} [6–10]. Поляризационный потенциал металла в электролите, определяемый без отключения катодной защиты, получают обычно при лабораторных исследованиях с использованием капилляра Лугина (в международной терминологии – потенциал $U_{ir-free}$). Определение поляризационного потенциала ВЭ без отключения катодной защиты с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии (обозначим его как U_{ir-eis}) можно объяснить на основе эквивалентной схемы простой электрохимической ячейки (рис. 3). При подаче на вход электрохимической ячейки переменного тока (или напряжения) импеданс емкости C_p двойного слоя при увеличении частоты возмущающего сигнала стремится к нулю, и при достижении определенной частоты общий импеданс ячейки приближается к значению, равному омическому

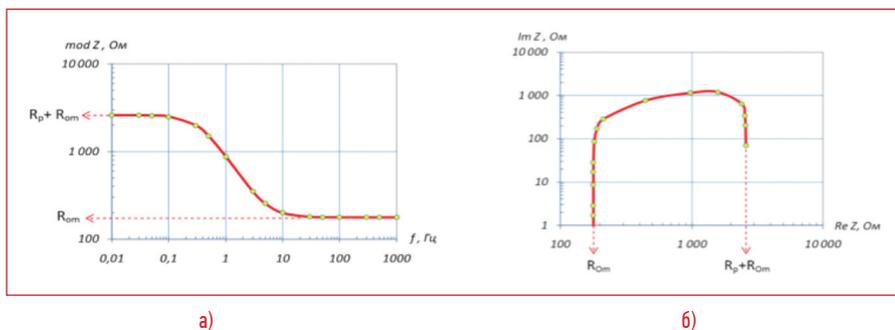


Рис. 4. Графики модуля импеданса $mod Z$ в зависимости от частоты тока (а) и соотношения $Re Z$ к $Im Z$ в диапазоне $f=0,01-1000$ Гц (б) на основе схемы Рэнделса для модели стандартного вспомогательного электрода ВЭ: удельное сопротивление грунтов $\rho=10$, Ом·м; площадь электрода $S_{вэ}=6,25 \cdot 10^{-4}$ м²; смещение поляризационного потенциала $\Delta U_p=-0,35$ В; емкость двойного слоя $C_p=0,3$ Ф/м²

сопротивлению электрода R_{om} . Результаты компьютерного моделирования зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты на основе поляризационной кривой стали в грунтах с удельным электрическим сопротивлением $\rho=10$ Ом·м представлены на рисунке 4.

Омическое сопротивление электрода определяется в высокочастотной области измерений как модуль импеданса по графику Бодэ (рис. 4а) или реальная часть импеданса по графику Найквиста (рис. 4б).

Зависимости модуля импеданса Z от частоты показывают, что $Z \rightarrow R_p + R_{om}$ при $f \rightarrow 0$ и $Z \rightarrow R_{om}$ при $f \rightarrow \infty$. При частотах более 40 Гц модуль импеданса Z принимает значение R_{om} электрода. Нормированные на площадь $S_{вэ}$ зависимости $\text{mod}Z$ от f для грунтов с различным удельным электрическим сопротивлением показывают возможность определения R_{om} электрода без отключения катодной защиты (рис. 5).

Источником постоянного тока катодной защиты магистрального трубопровода является, как правило, силовой блок преобразования переменного тока промышленной частоты 50 Гц, и на трубопроводе всегда присутствуют гармоники, кратные основной частоте, позволяющие использовать этот метод при контроле параметров катодной защиты.

Измерение токов, текущих через ВЭ, и разности потенциалов «труба – земля» на частоте не менее 50 Гц I_{ac} и $U_{tz,ac}$ и на постоянном токе I_{dc} и $U_{tz,dc}$ позволяет получить величину поляризационного потенциала без отключения катодной защиты (U_{ir-eis}):

$$U_{ir-eis} = U_{tz,dc} - I_{dc} \cdot U_{tz,ac} / I_{ac} = U_{tz,dc} - I_{dc} \cdot R_{om}$$

Ограничения для этого метода связаны с величиной возмущающего сигнала тока или напряжения на электроде. Чтобы обеспечить линейность реакции исследуемой электрохимической системы на

Таблица 2. Результаты измерения методом отключения ВЭ (U_{off}) и методом ($U_{ir-free}$)

КИП № 2; электрод сравнения ЗНЕС-ЗМ; вспомогательный электрод $S=6,25 \cdot 10^{-4}$ м ²											
U		Тест		Серийный прибор		Мультиметр UNI-T Ut53					
		B	t, мкс	B	t, мкс	$U_{tz,dc}$, B	$U_{tz,ac}$, B	I_{dc} , A	I_{ac} , A	j_{ac} , A/м ²	U_{ir-eis} , B
U_{tz}	U_{on}	-1,965	—	-2,0	—	-1,965	0,795	0,0059	0,0061	9,76	-1,196
U_p	U_{off}	-0,914	72-192	-0,91	200						
U_p	U_{off}	-1,208	0	—	—						

Значения потенциалов, полученные в КИП № 2, отличаются: Тест U_p ($t=0$) и серийный прибор U_p ($t=200$ мкс) – на 0,278 В (23%); Тест U_p ($t=0$) и U_{ir-eis} – на 0,012 В (1%)

возмущающий сигнал, плотность переменного тока j_{ac} на ВЭ не должна превышать 10 А/м² [11].

Для иллюстрации результаты измерений поляризационного потенциала U_{ir-eis} рассмотренным методом с использованием мультиметра UNI-T Ut53 на частоте 50 Гц и результаты измерений $U_{p, t>0}$ традиционным методом отключения ВЭ, выполненные в одно и то же время, приведены в таблице 2. Метод получения величины U_{ir-eis} по измеренным значениям разности потенциалов «труба – земля» (U_{ac} , U_{dc}) и тока, стекающего с ВЭ, (I_{ac} , I_{dc}) в составе данных СКМ позволяет

существенно повысить точность измерения основного нормативного критерия катодной защиты. Фрагмент измерения на магистральном газопроводе в одном из регионов России параметров катодной защиты, полученных в подсистеме дистанционного коррозионного мониторинга ПКМ серии ТСТ [12] с использованием метода отключения ВЭ с задержкой 200 мкс и описанным методом (U_{ir-eis}), представлен на рисунке 6.

Как видно из графиков, значения $U_{off, 200мкс}$ смещены в положительную сторону в среднем на величину 0,1 В по сравнению со значениями U_{ir-eis} , что связано с большим временем задержки при измерении поляризационного потенциала по методу отключения вспомогательного электрода.

Естественный потенциал ВЭ, измеренный ПКМ ТСТ в рассматриваемой точке газопровода, равен $U_e = -0,66$ В. Используя измеренные значения поляризационного потенциала U_{ir-eis} как фактические ($U_{p-факт} = U_{ir-eis}$), получим фактическое смещение поляризационного потенциала $\Delta U_{p-факт} = U_{p-факт} - U_e$ относительно естественного потенциала

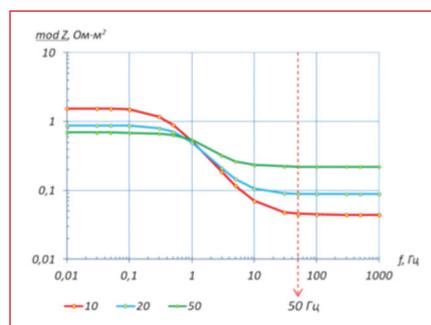


Рис. 5. Модуль импеданса $\text{mod}Z$, Ом·м² в зависимости от частоты тока на основе схемы Рэнделса для модели электрода с параметрами: $\Delta U_p = -0,35$ В; $C_p = 0,3$ Ф/м²; индекс кривых – ρ , Ом·м

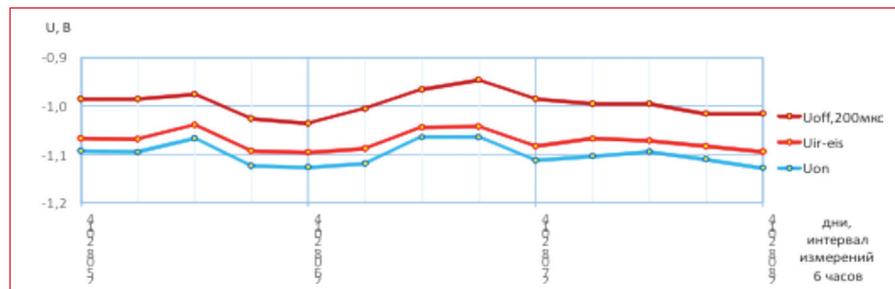


Рис. 6. Данные СКМ на одном из участков магистрального трубопровода, оборудованного подсистемой коррозионного мониторинга ПКМ-ТСТ

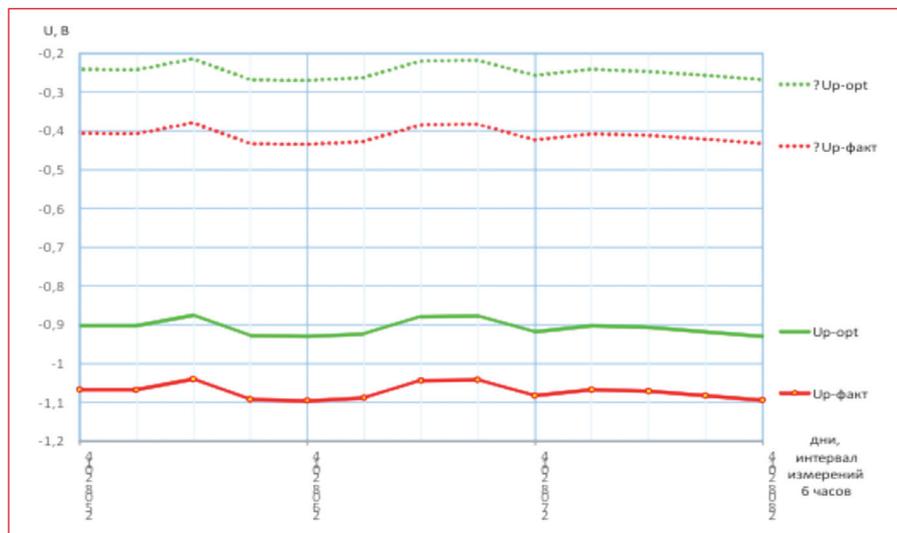


Рис. 7. Приведение параметров катодной защиты к оптимальным на одном из участков магистрального трубопровода, оборудованного подсистемой коррозионного мониторинга ПКМ-ТСТ

ВЭ, которое составляет в среднем $-0,4$ В (рис. 7).

Полученные значения $\Delta U_{p-факт}$ примерно в 2 раза отличаются от оптимального смещения $\Delta U_{p-опт}$. Для вывода параметров катодной защиты в оптимальный режим поляризационный потенциал на этом участке газопровода должен быть смещен в положительную сторону примерно до $U_{p-опт} = -0,9$ В.

В целом методика измерения поляризационного потенциала на основе электрохимической импедансной спектроскопии имеет следующие преимущества:

- не требует отсоединения ВЭ от поляризующего тока;
- при измерениях поддерживается поляризация постоянным током;

- устраняются погрешности, связанные с задержкой времени измерения;

- не требует расположения ВЭ в непосредственной близости от электрода сравнения (что исключает омеднение ВЭ при применении медно-сульфатного электрода сравнения).

Разработка рекомендаций по использованию метода ЕИС в практике противокоррозионной защиты и включение его в методы, разрешенные к применению на объектах ПАО «Газпром», позволит упростить аппаратное обеспечение СКМ и, главное, в режиме реального времени, не выходя за пределы разрешенного НТД диапазона поляризационных потенциалов, контролировать

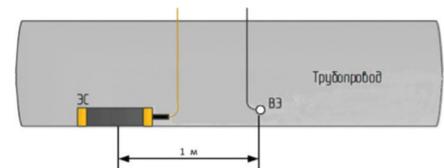


Рис. 8. Расположение ВЭ относительно электрода сравнения (ЭС)

параметры катодной защиты, близкие к оптимальным по критерию $\Delta U_{p-опт}$. Для поддержания параметров катодной защиты трубопровода в оптимальных режимах необходимо в составе СКМ предусматривать такую расстановку станций катодной защиты, которая обеспечит уровень защитных потенциалов на трубопроводе по критерию $\Delta U_{p-опт}$. Использование при этом маломощных (20–50 Вт) станций катодной защиты с автономными источниками питания позволит решить поставленные задачи с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами. При современном уровне развития систем дистанционного коррозионного мониторинга не представляет сложности реализовать контроль скорости остаточной коррозии при оптимальных параметрах катодной защиты.

Система коррозионного мониторинга, формируя данные о состоянии ПКЗ для СУТСС, должна решать задачи оптимизации параметров катодной защиты с контролем и управлением скоростью остаточной коррозии как необходимом условии достоверной оценки остаточного ресурса трубопроводной системы.

Литература:

1. Яблучанский А.И. Оптимизация параметров катодной защиты в системе коррозионного мониторинга как необходимое условие повышения надежности газотранспортной системы // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». 2016. № 1 (33). С. 74–77.
2. Хижняков В.И. Коррозионное растрескивание трубопроводов под напряжением при транспортировке нефти и газа. М.: Картек, 2013. 174 с.
3. ГОСТ 9.602-2005 ЕСЗКС. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
4. ГОСТ 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии.
5. Графов Б.М., Укше Е.М. М., Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
6. Nielsen L.V., Cohn P. AC corrosion and electrical equivalent diagrams. Proc CeoCor 2000.
7. Nielsen L.V. Precipitation of solids from Artificial Soil Solution nearby Cathodically Protected Steel Surfaces. DONG, AC-Corrosion, Notes on... file10/19, November 1998.
8. Scully J.R., Silverman D.C., Kendig M.W. Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM Special Technical Publication, STP1188, 1993.
9. Pletcher D., Greff R., Peat R. Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited, 1985, 443 pp.
10. Taylor R., Scribner L. The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests. ASTM Special Technical Publication, STP1056, 1990.
11. Толстая М.А., Иоффе Э.И., Потемкинская И.В. Электрохимическая коррозия стальных подземных сооружений переменным током промышленной частоты // Газовое дело: сборник. 1964. № 3. С. 19–26.
12. Захаров Д.Б., Титов А.В. Подсистемы коррозионного мониторинга серии ПКМ ТСТ // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». 2015. № 1 (30). С. 66–68.