Одним из эффективных способов борьбы с коррозией нефтепромысловых объектов является электрохимическая защита, в частности, катодная, которая широко применяется во всем мире. Надежность установок катодной защиты во многом определяют материалы анодов и их конструкция. Поскольку АЗ недоступны для осмотра и ремонта, то конструкция таких заземлителей должна быть надежной, а к качеству выполнения монтажных работ предъявляются повышенные требования. В ОАО «Татнефть» в настоящее время в качестве материалов для АЗ применяют высококремнистый чугун - ферросилид (рис.1,2). Рис. 1 - Ферросилидовый электрод анодного заземлителя ЗЖК-1500 Рис. 2 - Ферросилидовый электрод анодного заземлителя ГАЗ-М Ферросилид, как анодноустойчивый материал имеет свою ограниченную область применения - а, именно, средние условия эксплуатации. Для жестких условий, таких как защита морских сооружений, а также трубопроводов, проложенных в засоленных грунтах, необходимы более стойкие анодные материалы. Дополнительное легирование ферросилида такими элементами, как хром, никель, молибден несколько повышает его анодную стойкость, но не расширяет пассивную область при анодной поляризации. При плотностях тока более 15 А/м2 наступает перепассивация ферросилидов, в том числе и легированных, что сопровождается резким увеличением скорости анодного растворения. Учитывая весьма сложные условия работы систем катодной защиты, к материалу анодного заземлителя предъявляются следующие основные требования: - высокая электрохимическая стойкость при анодной поляризации; - высокая химическая стойкость к продуктам электролиза среды; - высокая электропроводность; - сочетание приемлемой прочности и пластичности; - низкая стоимость сырья и самого изделия; - технологичность производства. Одним из известных анодных материалов, отвечающих этим требованиям, является магнетит. Магнетит - это сплавы на основе смешанных оксидов железа. Интерес к ним вызван, прежде всего, их исключительно высокой коррозионной и анодной стойкостью, сравнимой, разве что, со стойкостью благородных металлов. В результате опытов выявились следующие недостатки литых магнетитовых материалов: - затвердевание расплава происходит в очень короткий промежуток времени, в результате чего отливки имеют большое количество пор, раковин - следствие не успевших выделиться газов. Для отливок характерны большие внутренние напряжения, приводящие к охрупчиванию материала. Большинство анодов разрушалось при транспортировке и хранении. Кроме того, магнетитовые электроды имели сравнительно высокое электросопротивление. Из-за этих недостатков они не получили широкого применения. Принципиально существует два способа снижения хрупкости магнетитовых отливок. Первый - изменение состава магнетита за счет варьирования соотношения основных окислов в сплаве и введение в него легирующих элементов. Установлено, что при легировании никелем, окислами хрома и редкоземельными элементами

коррозионная стойкость возрастает на порядок величины по сравнению с магнетитом без добавок. Однако легирование, зачастую, снижает электропроводность материала. Влияние легирования на коррозионную стойкость неоднозначно. Второй путь снижения хрупкости магнетитовых отливок - чисто конструктивный. Т.е. разработка такой конструкции самого электрода, которая позволила бы решить вопросы транспортировки, хранения и монтажа заземлителей. Разработкой магнетитовых анодов за рубежом занимаются Японская фирма Мицубиси Киндзоку, предлагающая стержневые электроды, Шведская фирма SMT, выпускающая поверхностные и глубинные заземления, а также немецкая фирма SSS. Схема поверхностного (одиночного) магнетитового анода представлена на рис. 3. Рис. 3 - Схема магнетитового анода шведской фирмы SMT: 1 - полый цилиндр; 2 - кабельный вывод; 3 - слой свинца; 4 - бронзовая спираль; 5 - полистирол; 6 - термоусаживаемая муфта; 7 - герметик Рабочим элементом электрода является полый цилиндр 1, полученный методом литья в металлические формы. Один торец электрода свободный и служит для присоединения кабельного вывода, а второй торец заглушен, т.е. отливка представляет собой оболочку из магнетита. Внутренняя поверхность магнетита покрыта электропроводящим слоем свинца 3, обеспечивающим электрический контакт между кабелем и магнетитовым электродом. Контакт кабеля с электродом осуществляется посредством бронзовой спирали 4, соединенной с медной жилой кабеля. Внутреннее пространство электрода заполнено вспененным полистиролом. Торцевая часть анода изолирована с помощью термоусаживаемой муфты 6 из полимерного материала. Контактное соединение кабеля изолировано герметизирующим составом 7. Представленная конструкция магнетитового анода высоконадежна за счет применения коррозионностойких полимерных материалов, однако технологический процесс производства отливок в форме оболочек и полых цилиндров все-таки не решает, по нашему мнению, вопрос низкой конструкционной прочности изделия. В России магнетитовые электроды выпускаются ЗАО «Производственная компания «Химсервис» под маркой «Мендеевец-МТ (МТК)» (рис. 4). Рис. 4 - Глубинные аноды «Менделеевец-МТ» Зарубежные компании, такие как Matkor (США), Anomet (США), De nora (Италия), Metakem (Германия), работающие в области создания систем электрохимической защиты от коррозии, ведут разработки по использованию вентильных металлов (титан, ниобий, тантал) с коррозионностойким и одновременно электропроводным покрытием из платины, или смеси оксидов металлов платиновой группы с оксидами вентильных металлов, в качестве материалов для АЗ. Аноды из вентильных металлов с коррозионностойкими электропроводными покрытиями могут использоваться для защиты наружных и внутренних поверхностей подземных и подводных металлических сооружений. Они выдерживают высокие токовые нагрузки, свыше 7000 А/м2, сохраняют геометрические размеры, состав и свойства на

протяжении 30-50 лет, что обеспечивает надежную защиту металлических конструкций от коррозии. Расход платины при эксплуатации таких анодов в грунте составляет 0,006 г/А×год. В России разработку технологии производства материалов на основе вентильных металлов с металлическими и оксидными коррозионностойкими электропроводными покрытиями было начато в 2009 году предприятием ЗАО «Уралинтех». На базе этих разработок начали конструировать малорастворимые аноды для использования в системах катодной электрохимической защиты, которые могли бы эксплуатироваться в любых почвенно-климатических условиях, в пресной и морской воде и в средах химических производств. Был рассмотрен и опробован ряд технологий нанесения покрытий из платиновых металлов и их оксидов на вентильные металлы. Из большого разнообразия методов, а именно: механического, химического, электрохимического, вакуумного и газотермического напыления - для нанесения платины был выбран электрохимический метод, а для получения оксидного покрытия - метод термического разложения соли. Лабораторные испытания показали, что оптимальная толщина платинового покрытия должна составлять 2,0 - 3,0 мкм. Это обеспечивает аноду электрохимические характеристики, аналогичные индивидуальной платине: большой интервал токовых нагрузок, широкую зону защитного действия, низкий удельный расход анода, длительный ресурс в любых почвенно-климатических условиях. Ведутся работы по получению гибких протяженных анодов горизонтального залегания с коррозионностойким и электропроводным покрытием из платины. В таблице 1 приведены характеристики материалов, применяемых для изготовления анодных заземлителей. Таблица 1 - Характеристики материалов анодных заземлителей Материал анода Марка АЗ Скорость анодного растворения кг/А×год Сталь - 9,8 Графит ЭГТ 1,3-1,5 Ферросилид ГАЗ-М, ЗЖК, ЭлЖК, АЗМ, Менделеевец-М и др. 0,3-0,5 Магнетит (оксид железа) Менделеевец-МТ 0,02-0,04 Электропроводный полимер ЭЛЭР 0,25 Титановый с покрытием из оксида железа ОЖТЗ 0,02 Покрытие из смешанных оксидов металлов Менделеевец-МР (МРГ, МРК, МРГК) 0,00001 Платинированный 0,000006 В последнее время в качестве анодных заземлителей достаточно широко используются протяженные гибкие аноды (ПГА) из токопроводящих эластомеров. Принципиальная конструкция ПГА (рис. 5) представляет собой линейный цилиндрический электрод, состоящий из одной или нескольких оболочек из электропроводного эластомера, внутри которого коаксиально вдоль его центральной оси размещен металлический сердечник, выполняющий функцию токопровода. Рис. 5 - Принципиальная конструкция ПГА: 1 - медный токопровод; 2 - оболочка из электропроводного эластомера Основная область применения ПГА - защита от грунтовой коррозии трубопроводов (магистральные нефтепроводы, газопроводы, нефтепродуктопроводы и т.д.) или днищ резервуаров. Гибкие аноды было бы удобно использовать и для защиты внутренней поверхности емкостного

оборудования, однако разработчиками рекомендуется эксплуатировать их в коррозионных средах с минерализацией, не превышающей 5 г/л, например, морской воде. Содержание солей в нефтепромысловых пластовых и сточных водах, в особенности месторождений Урало-Поволжья, может достигать 300 г/л. При работе ПГА происходит окисление эластомера за счет действия атомарного кислорода. В средах с высоким содержанием хлоридов разрушение может происходить и при реакции с выделяющимся хлором. На рис. 6 показан вид эластомерного электрода после 10 суток испытаний в пластовой воде, проведенных институтом ТатНИПИнефть в 90-х годах прошлого столетия. Многочисленные трещины образовались, по-видимому, как за счет окислительной деструкции материала анода, так и значительного водопоглощения. Рис. 6 - Вид гибкого анода после испытаний в минерализованной среде Для определения возможности применения современных гибких анодов для защиты от коррозии внутренней поверхности нефтепромысловых емкостей специалистами ТатНИПИнефть и НГДУ «Джалильнефть» были проведены стендовые испытания. Испытания образцов ПГА в течение трех месяцев показали, что скорость анодного растворения при максимально допустимой плотности линейного тока составила 0,23 кг/(А×год), что соответствует значению, заявленного заводом-изготовителем. а б Рис. 7 - Внешний вид образцов ПГА: а - до испытания; б - после испытания При визуальном осмотре образцов (рис. 7) видимых нарушений (растрескивание, набухание и т.д.) внешней поверхности электродов не обнаружено, однако на всей внешней поверхности электродов были обильные отложения солей. Образцы были разрезаны на три части в поперечном направлении для осмотра внутренней части электрода, где также не было обнаружено дефектов. Наружная поверхность заметно отличается по твердости от твердости тела электрода (образовалась «корка»). По результатам стендовых испытаний ПГА рекомендованы для проведения промысловых испытаний при катодной защите внутренней поверхности РВС и горизонтального отстойника.