

## Лабораторная работа № 1

### «ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ»

**Цель работы:** изучение коррозионного поведения металлов и их сплавов в растворах кислот с разной концентрацией, а также влияние химического состава и структуры материала на скорость коррозии.

#### Основные положения

Коррозией называется разрушение материала в результате химического или электрохимического взаимодействия его с окружающей внешней средой. В зависимости от механизма коррозионной реакции различают химическую и электрохимическую коррозию. По характеру разрушения поверхности коррозия подразделяется на сплошную и местную. Сплошная коррозия может быть равномерной (разрушается на одинаковую глубину по всей поверхности) и неравномерной (глубина разрушения по поверхности разная). Местная коррозия включает в себя: коррозию пятнами, язвами, точечную, сквозную, подслоиную и межкристаллитную. В зависимости от вида коррозионной среды различают атмосферную коррозию, подземную коррозию, микробиологическую, морскую, кислотную, щелочную и другие. По характеру дополнительных воздействий коррозионные разрушения подразделяются на коррозионную усталость, коррозионное растрескивание, коррозию при трении, кавитационную коррозию, эрозию.

Скорость протекания коррозионных процессов зависит от внутренних и внешних факторов. Внутренние факторы характеризуют состояние материала. К ним относятся: положение в периодической системе Д. И. Менделеева, термодинамическая устойчивость, химический состав и структура материала, наличие внутренних напряжений и характер обработки поверхности материала.

Положение элемента в периодической системе не позволяет охарактеризовать во всех случаях коррозионную стойкость металла. Тем не менее в отношении коррозионного поведения наблюдаются достаточно определённые закономерности, аналогичные закономерностям химических свойств. Наиболее коррозионно неустойчивые металлы находятся в левых подгруппах 1 и 11 групп. В правых подгруппах 1 и 11 групп, как и в других группах, коррозионная стойкость растёт по мере возрастания атомного номера (Cu – Ag – Au, Zn – Cd – Hg, Ni – Pd – Pt). В левых подгруппах IV, VI групп и в VIII группе находятся легко пассивирующиеся металлы, причём с ростом атомного номера склонность к пассивации в первом приближении падает (Ti – Zr – Hf, Cr – Mo – W).

Термодинамическая устойчивость металла характеризуется величиной его стандартного потенциала. И все же алюминий ( $\varphi_o = -1,67$  в) устойчив в разбавленной серной кислоте, а железо ( $\varphi_o = -0,44$  в) неустойчиво. Магний ( $\varphi_o = -2,34$  в) не корродирует в плавиковой кислоте, а олово ( $\varphi_o = -0,13$  в) корродирует. Следовательно, соотношение стандартных потенциалов металлов не позволяет безоговорочно судить об их коррозионных свойствах. Это связано, во-первых, с тем, что условия протекания реального процесса всегда отличаются от стандартных условий. Во-вторых, невозможность прогнозирования уровня коррозионной стойкости заключается в наличии многих кинетических факторов, которые могут сильно повлиять на скорость коррозии. И, в-третьих, чистые металлы в технике применяются крайне редко.

Одна из удивительных особенностей молекулы воды – ее дипольные свойства. Несмотря на уравновешенность зарядов  $H^+$  и  $OH^-$  внутри молекулы, вода – полярно заряженная частица, способная притягиваться к положительно или отрицательно заряженным ионам окружающей среды, например, к ионам железа.

Атомы металла образуют кристаллическую решетку, в пространстве которой свободно перемещаются электроны, покинувшие свои атомы, – так называемые, валентные электроны, как первое событие процесса коррозии. Неуравновешенный ионизированный атом металла  $Fe^+$  – до тех пор, пока он лишен электрона – является слабым местом решетки. Если этот ион доступен для атаки молекул воды, например, он находится на самой поверхности металла, а лучше – на вершине гребня или неровности поверхности, то вступают в действие электростатические силы притяжения. Окружая ион металла, молекулы воды – в силу своей подвижности – способны расшатать решетку и отделить ион.

Не будь противодействия такому началу, кристаллическая решетка быстро бы разрушилась. Противодействие процессу «растаскивания» организует фронт валентных электронов - облако свободно странствующих отрицательно заряженных частиц. Электроны, лишенные материнских сил поддержки со стороны своих атомов, ушедших в раствор, собираются вблизи границы металл–электролит, пытаются вернуться к брошенным ими ранее частицам металла. Начинается перетягивание кто-кого: электроны – в одну сторону, вода – в другую. Если процесс возврата ионов металла идет с такой же скоростью, что и процесс их ухода «в воду», то на границе устанавливается динамическое равновесие без каких-либо материальных потерь. Возникает так называемый ток обмена и формируется двойной электрический слой: его внешней обкладкой являются гидратированные ионы металла, внутренней – электроны.

Однако равновесие может быть нарушено, если вмешается третья сила, способная благоприятствовать тому или противоположному фронту на двойном слое. Такая сила исходит от молекулы кислорода, которая подобно молекуле воды, являясь в целом нейтральной, но способна, что весьма удивительно при ее электронейтральности, притягивать к себе электроны. В данной ситуации агрессоры поделили сферу деятельности: воде – положительно заряженная частица металла, кислороду – отрицательная.

Кислород ассимилирует электрон и образует вне пределов металла некоторую отрицательно заряженную частицу.

Связывая электрон, кислород, таким образом, облегчает работу молекулам воды, которые теперь уже беспрепятственно отрывают, нейтрализуют и безвозвратно уносят ион металла. Разрушение - свершившийся факт.

Таким образом, для безостановочного протекания процесса разрушения достаточно воды и кислорода.

Для того, чтобы лучше понять каким образом при помощи окраски можно защитить металл от коррозии, нужно познакомиться с четырьмя основными предпосылками для коррозии. Они таковы:

- катод, или электрод, на котором происходит катодная реакция;
- анод, или электрод, на котором происходит анодная реакция;
- проводник электронов;
- проводник ионов.

Проводник электронов – это металл, проводящий электрический ток.

Проводник ионов – это проводящая электрический ток жидкость или электролит.

Электроды, или анод и катод, являются электронными проводниками, которые соприкасаются с проводниками ионов. В проводнике ионов или электролите при известном соотношении на них возникает соответствующий электрический потенциал или электрическое напряжение. Когда электроды соприкасаются между собой, то разность между электродными потенциалами действует как возбудитель коррозионной реакции. Образуется коррозионная пара, в которой один из электродов (анод) является разъедающим металл.

Коррозия металла или разъедание (разрушение) происходит таким образом, что атом металла, растворяясь в электролите, на аноде электрически повреждается и выделяет ионную частицу. Одновременно происходит освобождение электронов, которые проходят сквозь металл (проводник электронов) на катод. Это и есть так называемая анодная реакция, при

которой положительные заряды из металла переходят в раствор, и происходит процесс окисления, который можно изобразить так:

Анодная реакция



Если речь идет о железе (стали), то можно написать так:



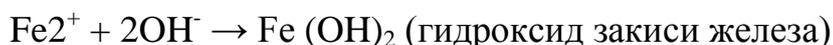
На катоде электроны вступают в реакцию с кислородом ( $\text{O}_2$ ) и водой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) электролита (Рис.2). В так называемой катодной реакции отрицательный заряд переходит из металла в электролит. Катодная реакция является процессом очищения. Когда речь идет о железе, катодную реакцию можно изобразить таким образом.

Катодная реакция



В электролите ионы железа и гидроксида вступают в реакцию между собой так, образуя гидроксид закиси железа:

Электролитическая реакция:



Гидроксид закиси железа далее вступает в реакцию с водой и кислородом, когда и образуется продукт коррозии железа или ржавчина ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ).

При действии коррозионной пары электродные реакции вызывают коррозионный ток, который и производит коррозию или разрушение.

Если такой коррозионный ток можно «выключить» в любой точке коррозионной пары, то коррозия прекратится.

На поверхности стали всегда присутствуют, по меньшей мере, три из четырех предпосылок для коррозии: анод, катод и проводник электронов (металл). В качестве электропроводящей жидкости, или электролита, выступает вода. Водяной пар, содержащийся в воздухе, покрывает поверхность металла тонкой водяной пленкой. Но основное значение для коррозии имеет момент начала превращения (конденсация) пара в жидкость.

На чистых гладких поверхностях это происходит при достижении 100% относительной влажности воздуха, например, при снижении температуры до точки росы. На неочищенных поверхностях конденсация может происходить и раньше. Такую величину относительной влажности воздуха, при которой на поверхности металла образуется разъедающая пленка жидкости, называют критической влажностью. Критическая влажность воздуха для коррозии металла, составляет 60÷70 %.

Обычный способ замедлить коррозию – это изолировать поверхность металла от электролита, то есть от влаги. У антикоррозионных лакокрасочных покрытий имеются и другие механизмы замедления коррозии.

Химический состав сплава также влияет на скорость коррозии. Чем чище металл, т. е. чем меньше содержится в нем примесей, тем ниже скорость коррозии. В сплавах же, содержащих легирующие элементы, повышающие их коррозионную стойкость, скорость коррозии уменьшается с ростом процентного содержания данных элементов.

В зависимости от структуры сплавы подразделяются на многофазные и однофазные.

В многофазных сплавах типа «механическая смесь» скорость коррозии будет определяться как весовым соотношением, так и взаимным расположением фаз, выполняющих роль катода и анода.

Если фазы распределены равномерно и доля анодной составляющей невелика, то коррозия будет сплошной и непродолжительной. При неравномерном распределении анодной фазы коррозия будет местной и длительной, а очаги коррозии могут при этом распространяться в глубину, что очень опасно. В однофазных сплавах типа «твёрдый раствор» скорость коррозии находится не в прямой зависимости от состава сплава, а меняется скачкообразно по правилу порогов устойчивости, разработанному Тамманом. Это правило, называемое также правилом  $n/8$ , гласит, что при легировании менее электроположительного металла более электроположительным (более благородным) скорость коррозии будет снижаться скачкообразно по мере

добавления количества кратного  $n/8$  атомной доли более благородного металла. При этом равновесный потенциал сплава также повышается ступенчато, приближаясь к потенциалу чистого более благородного металла. Однако это не означает, что любой однофазный сплав при изменении его состава имеет вес 8 порогов устойчивости. Количество порогов устойчивости и их значение зависит от природы металлов и степени агрессивности среды. Объясняя причины возникновения порогов устойчивости, Тамман высказал предположение о том, что атомы более благородного металла блокируют атомы корродирующего металла.

Внутренние напряжения могут появиться в материале вследствие проведения термической обработки и в процессе изготовления деталей. Чем выше количество этих напряжений, тем больше скорость коррозии.

Характер обработки поверхности изделий также влияет на скорость коррозии. Различают грубую и тонкую обработки поверхности. Грубая обработка включает в себя пескоструйную, (обработка с помощью металлических щёток), обработка напильником и др. Тонкая обработка состоит из шлифовки и полировки поверхности. Чем выше степень чистоты обработки, тем выше коррозионная стойкость изделий за счёт удаления неровностей, где могла бы скапливаться агрессивная среда.

Внешние факторы характеризуют состояние коррозионной среды. К ним относятся: рН коррозионной среды, температура, давление, концентрация растворенного кислорода, состав и концентрация нейтральных растворов, скорость движения среды относительно металла.

При уменьшении рН раствора активность ионов  $H^+$  возрастает и, как правило, возрастает скорость коррозии. Однако это возможно только в тех случаях, когда агрессивная среда не оказывает пассивирующего действия и не приводит к образованию на поверхности металла защитной плёнки. Природа металла также достаточно чётко проявляется во влиянии рН на скорость коррозии. По характеру этой зависимости при комнатной температуре металлы можно разбить на 5 групп.

К первой группе – относятся благородные металлы (Ag, Au, Pt и др.) и в известной мере титан, на коррозию которых рН не оказывает влияния.

Ко второй группе – металлы неустойчивые в кислых и щелочных средах и устойчивые в нейтральных (Al, Zn, Sn, Pb).

К третьей группе – металлы неустойчивые в кислых средах и стойкие в щелочных (Ni, Co, Cd).

К четвертой группе – металлы неустойчивые в щелочных средах и стойкие в кислых (Mo, W, Ta).

К пятой группе – металлы неустойчивые в кислых средах, слабоустойчивые в нейтральных и стойкие в щелочных (Fe, Cr, Si, Mn, Mg).

Если коррозия протекает с водородной деполяризацией, то рост температуры увеличивает скорость коррозии. Это объясняется снижением перенапряжения выделения водорода, ускорением диффузии и уменьшением электросопротивления среды. При коррозии с кислородной деполяризацией с ростом температуры скорость коррозии будет замедляться, так как она зависит от концентрации кислорода. При повышении температуры растворимость кислорода снижается в растворах, и это обстоятельство является решающим. Однако если система закрытая, то скорость коррозии будет возрастать, как и при коррозии с водородной деполяризацией.

Увеличение давления приводит к повышению скорости коррозии вследствие увеличения растворимости газов в коррозионной среде и возникновения внутренних напряжений в металле.

Существенное влияние на скорость коррозии оказывает концентрация растворенного в среде кислорода. Кислород может выступать либо в роли пассиватора, либо в роли деполяризатора. Если кислород выступает в роли пассиватора, то сначала скорость коррозии возрастает из-за потерь металла, вызванного образованием окисной плёнки, а затем при некоторой концентрации кислорода, когда вся поверхность покроется окисной плёнкой, скорость коррозии будет падать. Если кислород выступает в роли

деполяризатора, то скорость коррозии будет расти по линейной зависимости с увеличением количества растворенного кислорода.

Влияние скорости движения раствора на скорость разрушения металла наиболее сильно проявляется при коррозии с кислородной деполяризацией. Движение раствора способствует повышению концентрации кислорода в приэлектродном слое, а также удалению продуктов коррозии, способных пассивировать поверхность. Все это увеличивает скорость коррозии. При значительных скоростях возможна и пассивация поверхности за счёт слишком высокой концентрации кислорода. Наконец, при ещё большем повышении скорости движения среды появляются очаги коррозионной эрозии как результат комбинированного воздействия процессов электрохимического и механического разрушения металла.

Влияние нейтральных солей на скорость коррозии проявляется через свойства образующихся продуктов коррозии. При образовании труднорастворимых соединений происходит частичное или полное экранирование поверхности металла и скорость коррозии падает. Соли могут образовывать на металле и окисные плёнки, пассивирующие поверхность. Чаще всего в нейтральных растворах коррозия протекает с кислородной деполяризацией. При повышении концентрации нейтральной соли до некоторых значений наблюдается рост коррозии вследствие увеличения электропроводности раствора, а затем уменьшение коррозии из-за снижения растворимости кислорода, участвующего в катодной реакции.

### **Ход работы**

Приборы и материалы:

- аналитические весы;
- фарфоровые стаканы;
- кислоты разной концентрации;

– образцы материала с различным химическим составом и структурой;

– сушильный шкаф;

– штангенциркуль;

– металлические крючки;

– наждачная бумага.

Описание работы: испытания проводят на 6-ти образцах (по три образца на каждую марку сплава). Сначала их зачищают наждачной бумагой, затем измеряют длину, ширину и толщину с помощью штангенциркуля и протирают смоченной в бензине фильтровальной бумагой. Подготовленные образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до четвёртого знака после запятой. Взвешенные образцы на металлических крючках погружают в фарфоровые стаканы и наливают в них кислоту согласно индивидуального задания. Образцы выдерживают в растворах в течение 50 минут, после чего тщательно промывают под струёй холодной воды и подсушивают в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течении 1÷2-х минут. Сухие образцы охлаждают на воздухе до комнатной температуры и вновь взвешивают на аналитических весах.

Покажем расчет для первого образца (остальные проводятся аналогично).

Скорость коррозии определяют по формуле

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \text{ ч}, \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – весовые потери металла, вычисляемые по разнице взвешивания до и после проведения опыта, г;

$S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – время испытания, ч.

Образцы – цилиндрической формы с радиусом 15 мм и высотой 50 мм. Тогда площадь поверхности равна

$$S = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot (R + h)$$

$$S = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,015 \cdot (0,015 + 0,05) = 0,006123 \text{ м}^2$$

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

$$\Delta m = 0,286 - 0,2166 = 0,0694 \text{ г}$$

$$K = \frac{0,0694 \cdot 10^{-3}}{0,006123 \cdot \frac{50}{60}} = 0,0136$$

Глубинный показатель коррозии определяют по формуле

$$П = K \cdot \frac{8,76}{\rho}, \quad (2)$$

где  $K$  – скорость коррозии,  $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ;

$\rho$  – плотность металла,  $\text{г/см}^3$ ;

8,76 – переводной коэффициент

$$П = 0,0136 \cdot \frac{8,76}{8,1} = 0,01483$$

Все данные представляются в виде таблицы 1.

В выводе делается заключение о влиянии концентрации кислоты, химического состава и структуры сплава.

Балл коррозионной стойкости определяется по ГОСТ 13819.

Таблица 1 – Результаты расчетов

№ образца	Концентрация кислоты	Масса образца, г		$\Delta m$ , г	$S$ , $\text{м}^2$	$K$ , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$П$ , мм/год	Балл коррозионной стойкости
		До испытания	После испытания					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Сталь 5	0,286	0,2166	0,07	0,006123	0,01372	0,01483	4
2	Сталь 5	0,295	0,205	0,09	0,006123	0,01763	0,01907	4
3	Сталь 5	0,233	0,201	0,032	0,006123	0,00627	0,00678	3
4	Латунь Л80	0,225	0,195	0,03	0,006123	0,00587	0,00594	3
5	Латунь Л80	0,256	0,202	0,054	0,006123	0,01058	0,01070	4
6	Латунь Л80	0,230	0,211	0,019	0,006123	0,00372	0,00376	2

**Вывод.** Таким образом, сталь 5 менее стойкая к коррозии, чем латунь Л80.

## **Контрольные вопросы**

### **1. Классификация коррозионных разрушений.**

Коррозией металлов называется разрушение или изменение его свойств, вызванное химическими или электрохимическими процессами при взаимодействии с окружающей средой. По характеру взаимодействия металла с окружающей средой различают два основных вида коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия относится к случаям изменения свойств металла в результате химических реакций без возникновения и протекания электрического тока. К этому виду коррозии относятся газовая коррозия и коррозия в неэлектролитах.

Газовая коррозия происходит в результате взаимодействия металла с сильно разогретым газом при полном отсутствии влаги (например, коррозия лопаток газовых турбин, образование окалины при термической обработке металла и т. п.),

Коррозия в неэлектролитах – разрушение металла в жидких или газообразных неэлектропроводных средах (коррозия при взаимодействии с нефтепродуктами, содержащими серу).

Электрохимическая коррозия- это окисление металлов в электропроводных средах, сопровождающееся образованием и протеканием электрического тока. При этом на различных участках поверхности металла возникают анодные и катодные участки. Коррозионные разрушения образуются только на анодных участках.

### **2. Влияние внешних факторов на скорость коррозии.**

К внешним факторам, воздействующим на скорость коррозии, относится прежде всего среда, омывающая металл, которая содержит различные примеси ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , электролиты). Сюда же относятся температура, показатель pH среды и т.д.

### **3. Влияние внутренних факторов на скорость коррозии.**

К внутренним факторам относятся состав и структура металла, состояние его поверхности, наличие внутренних деформаций и напряжений. Для технических металлов характерна электрохимическая неоднородность поверхности. Как известно, на идеально отполированной поверхности очаги коррозии (как и центры кристаллизации отложений) возникают значительно позже, чем на грубообработанной. Однако наличие в металле шлаковых, графитовых, серных вкраплений, отложений оксидов металлов создает местные токи, которые обусловлены образованием микро-и макрогальванических элементов.

#### 4. Показатели скорости коррозии.

Для определения скорости коррозии металла в данной среде обычно наблюдают за изменением какой-либо характеристики, объективно отражающей изменение свойства металла. Такой характеристикой (показателем) может быть, например, изменение массы металла, объем выделяющегося газа, изменение механических и электрических свойств металла и др. Выбор показателя скорости коррозии определяется как целями коррозионных исследований, так и наиболее рациональными, а иногда и более доступными методами измерения. В настоящее время используют достаточно большое число таких показателей, поэтому укажем лишь наиболее часто применяемые на практике.

Показатели скорости коррозии – характеристики интенсивности коррозионного процесса, объективно отражающие изменение свойства металла. Различают прямые и косвенные показатели скорости коррозии.

## Лабораторная работа № 3

### «ИЗМЕРЕНИЕ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ ТРУБОЙ И ЗЕМЛЕЙ»

**Цель работы:** Получить навыки измерения разности потенциалов между трубопроводом и землей для выявления участков трубопроводов, находящихся в зонах коррозионной опасности.

#### Основные положения

Трубопроводы, уложенные в грунт, защищены от воздействия агрессивной окружающей среды изоляционным покрытием. С течением времени изоляция стареет и разрушается, вследствие чего поверхность трубы в местах поврежденной изоляции начинает контактировать с почвенным электролитом. Поверхность трубопровода, как и любого другого металла, состоит из короткозамкнутых гальванических микроэлементов, которые при контакте металла с электролитом начинают действовать, что приводит к разрушению металла и образованию двойного электрического слоя вследствие перехода ионов металла в электролит или из электролита в металл.

Такой переход возможен до тех пор, пока не установится равновесие, которому соответствует определенный электрохимический потенциал. Электрохимический потенциал трубопровода измеряют с помощью электрода сравнения.

При помощи измерительного прибора невозможно определить потенциал одного электрода или металлического сооружения. Значение стационарного потенциала трубопровода представляет собой разность между его электрохимическим потенциалом и потенциалом электрода сравнения по отношению к грунту.

Для измерения потенциалов подземных сооружений относительно земли используются различные электроды сравнения (стальные, медно-

сульфатные). Наибольшее распространение получили медно-сульфатные неполяризуемые электроды сравнения различных конструкций. Устройство этих электродов представлено на (рисунках 1, 2, 3).

Медно-сульфатный электрод сравнения (МЭС) сохраняет свой потенциал при контакте с любым электролитом. Его постоянный скачок потенциала + 0,316В (по отношению к стандартному нормальному водородному электроду) сравнивается со скачком потенциала на границе защищаемого стального сооружения и окружающей почвы при помощи приборных измерений. Замеры потенциалов по трассе магистрального трубопровода производятся в контрольно-измерительных колонках, расположенных вдоль трубопровода. МЭС применяют в тех случаях, когда амплитуда колебаний разности потенциалов не превышает 1 В.

Стационарный потенциал «труба-грунт» зависит от состояния поверхности трубопровода и физико-химических свойств грунтов, обычно находится в пределах – 0,23÷0,72 В по медно-сульфатному электроду сравнения (МЭС), в расчетах принимается равным – 0,55 В.

В плотных, влажных, плохо аэрируемых глинистых грунтах стационарный потенциал более отрицателен, чем в песчаных почвах. В практике коррозионных обследований магистральных трубопроводов стационарный потенциал принято называть естественным потенциалом  $U_{ест}$ , подразумевая при этом отсутствие на трубопроводе блуждающих и других наведенных токов.

Критерием защищенности металлического сооружения от коррозии является потенциал  $U_{защ}$  «труба-грунт», который устанавливается после включения станции катодной защиты. Практически считается, что подземные стальные сооружения защищены на 80 - 90% от коррозии при достижении разности потенциалов значения – 0,85 В.

Приборы и схема измерения потенциала «труба-грунт» на модели трубопровода (рисунок 4).

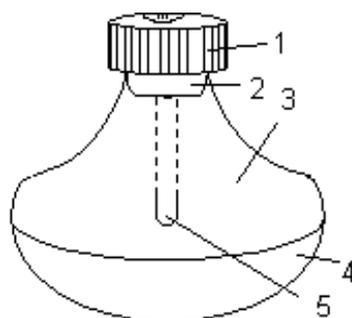


Рисунок 1 – Неполяризующийся медно-сульфатный электрод сравнения ЭН-1:  
 1 – контакт; 2 – резиновая прокладка; 3 – пластмассовая крышка;  
 4 – пористая керамическая чашка; 5 – медный стержень

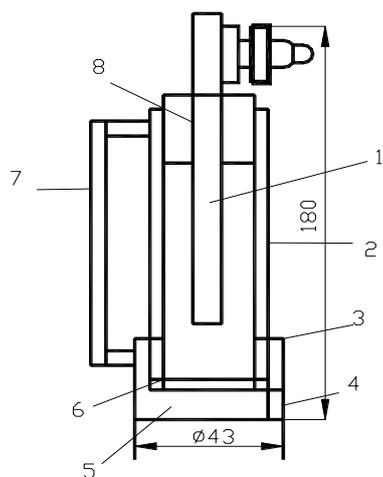


Рисунок 2. – Медно-сульфатный электрод сравнения НМ-СЭ-58:  
 1 – медный электрод; 2 – корпус; 3 – кольцо; 4 – колпачок; 5 – диафрагма;  
 6 – резиновое кольцо; 7 – подвеска; 8 – пробка

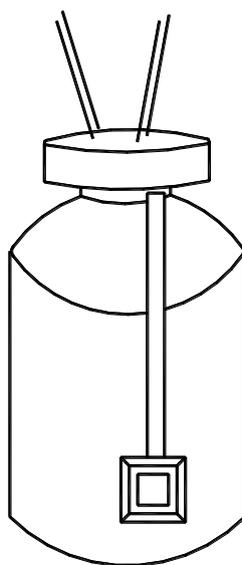


Рисунок 3 – Стационарный медно-сульфатный электрод сравнения с датчиком электрохимического потенциала

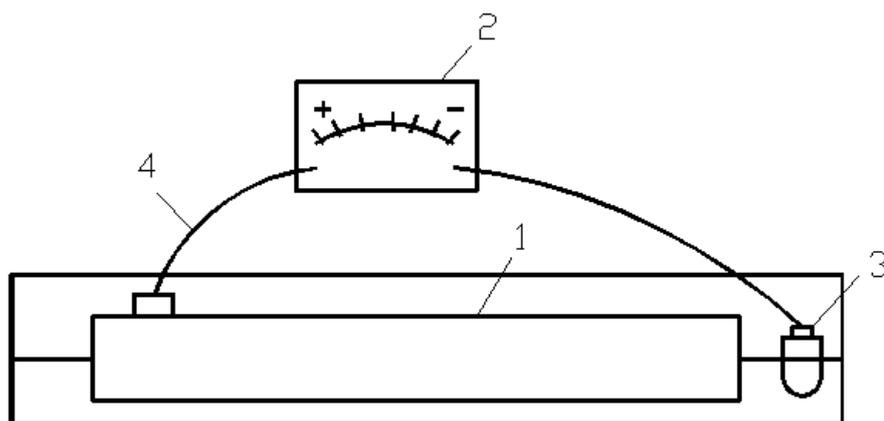


Рисунок 4 – Установка:  
 1 – модель трубопровода; 2 – милливольтамперметр М-231;  
 3 – медно-сульфатный неполяризуемый электрод сравнения ЭН-1;  
 4 – соединительные провода

### Ход работы

#### 1. Сущность метода

Сущность метода заключается в измерении на трассе проектируемого сооружения разности потенциалов между двумя точками земли через каждые 1000 м по двум взаимно перпендикулярным направлениям при разное измерительных электродов на 100 м для обнаружения блуждающих токов.

#### 2. Аппаратура

Вольтметры с внутренним сопротивлением не менее 20 кОм на 1 В шкалы с пределами измерений:

- 0,5-0-0,5 В;
- 1,0-0-1,0 В;
- 5,0-0-5,0 В или другими близкими к указанным пределам.

Медносульфатные электроды сравнения.

#### 3. Проведение измерений

Измерительные электроды располагают параллельно будущей трассе сооружения, а затем перпендикулярно к оси трассы.

Показания вольтметра снимаются через каждые 5÷10 с в течение 10÷15 мин. в каждой точке.

Если наибольший размах колебаний разности потенциалов (абсолютной разности потенциалов между наибольшим и наименьшим значениями) превышает 0,50 В, это характеризует наличие блуждающих токов.

Схема собирается согласно рисунка 4. Перемещая магнит по поверхности трубы, проводят замеры стационарного потенциала «труба-грунт» в различных точках трубопровода по милливольтамперметру. Интервал между отсчетами принимают 5÷10 сек. Определяют среднее значение потенциала. В работе следует проследить, как изменяется естественный потенциал в грунтах с различной влажностью и плотностью.

**Вывод.** В ходе лабораторной работы было изучено устройство, назначение и принцип работы медно-сульфатного электрода сравнения, а также измерение потенциала «труба–земля».

### **Контрольные вопросы**

1. Образование двойного электрического слоя (ДЭС).

Возникновение на межфазной поверхности ДЭС является результатом взаимодействия сопряженных фаз за счет избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов или электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. В результате на границе раздела фаз возникает ДЭС, обуславливающий различные электроповерхностные явления.

2. Понятие электродного потенциала металла, нормального потенциала металла.

Потенциал электрода, опущенного в электролит, называется электродным потенциалом. Его значения зависят от многих факторов: материала электрода, состава электролита, температуры, давления и т. д. Величину электродного потенциала измеряют относительно некоторого

выбранного электрода сравнения, потенциал которого принимают равным нулю. В качестве электрода сравнения обычно принимают стандартный водородный электрод.

Стандартным электродным потенциалом ( $j^0$ ) называется потенциал металла, погруженного в раствор собственной соли и измеренный относительно водородного электрода в стандартных условиях. Стандартные условия: концентрация ионов в растворе 1 моль/л, температура  $T = 298$  К, давление  $P = 1,01325 \cdot 10^5$  Па.

По результатам измерений получен ряд стандартных электродных потенциалов, который позволяет дать количественную характеристику электрохимической активности металлов. Чем меньше значение  $\varphi^0$ , тем сильнее выражены восстановительные свойства металла, т. е. он легче отдает электроны, легче окисляется. Чем больше значение  $\varphi^0$ , тем сильнее окислительные свойства катиона металла, находящегося в растворе.

### 3. Образование потенциала «труба–земля».

В зависимости от места расположения электрода сравнения различают потенциалы трубопроводов по отношению к близкой или к далекой земле. Измерения потенциала трубопровода по отношению к близкой земле производят с помощью стационарных установленных в КИП, либо переносных медносульфатных электродов сравнения, помещаемых на поверхности грунта непосредственно над исследуемым трубопроводом или в колодце, или камере.

Потенциал трубопровода по отношению к далекой земле измеряют с помощью переносных медносульфатных электродов, расположенных на значительном расстоянии от трубопровода.

4. Значение потенциалов, критерий защищенности сооружения от коррозии.

Критериями защиты металла от коррозии являются защитная плотность тока и защитный потенциал.

### 5. Электроды сравнения (норм. водородный, МЭС, стальной).

Электроды сравнения – электрохимические системы, предназначенные для измерения электродных потенциалов. Необходимость их использования обусловлена невозможностью измерения величины потенциала отдельного электрода. В качестве электрода сравнения может быть использован электрод, обладающий постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом. При этом необязательно знать числовую величину потенциала. Значение потенциала должно воспроизводиться и не изменяться от опыта к опыту. Существенными требованиями к электродам сравнения являются низкое электрическое сопротивление, отсутствие влияния на состав анализируемого раствора, способность не вызывать появления значительного диффузионного потенциала и, несомненно, простота конструкции.

Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод (описание электрода – 3.3), но для практической работы он неудобен из-за необходимости использования очень чистого водорода и ряда других причин.

Электродами сравнения могут быть электроды II рода в растворе электролита с анионом малорастворимой соли.

Потенциал электрода сравнения служит точкой отсчета, по отношению к которой измеряют потенциал индикаторного электрода. Но и индикаторный электрод, в принципе, может служить также и электродом сравнения, если создать условия, при которых потенциал такого индикаторного электрода остается неизменным в процессе анализа.

Так, например, в потенциометрическом методе кислотно-основного титрования можно взять в качестве электрода сравнения хингидронный электрод в буферном растворе с определенной величиной pH (описание хингидронного электрода – 3.3).

В потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании индикаторным электродом может служить платиновый электрод, а электродом сравнения, например, молибденовый электрод, поверхность

которого покрыта оксидной пленкой. Платиновый электрод реагирует на изменение соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм определяемого элемента изменением своего потенциала. При этом титруемый раствор должен содержать большой избыток свободной кислоты, чтобы кислотность этого раствора практически не изменялась в процессе титрования. В таких условиях молибденовый электрод является электродом сравнения, сохраняя постоянный потенциал.

Главное требование, предъявляемое к электроду сравнения – постоянство величины потенциала электрода в течение всего времени использования электродной системы. Значения потенциалов стандартных электродов известны, что позволяет применять их в прямой потенциометрии, когда необходимо определить абсолютную величину потенциала индикаторного электрода.

В качестве электрода сравнения в потенциометрии часто используют каломельный электрод с насыщенным раствором хлорида калия, хлорсеребряный электрод.

## Лабораторная работа № 5

### «ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ»

#### Цель работы:

1. Изучение процесса замены трубопровода гальваническим анодом.
2. Ознакомление с одной из методик определения протяженности защитной зоны протекторной установки.
3. Получение навыков в определении срока службы протекторов, подключенных к магистральному трубопроводу.
4. Изучить последовательность проведения работы, измерений при контроле установки протекторной защиты.

#### Основные положения

Протекторная защита (защита гальваническими средствами) является одной из разновидностей катодной защиты.

Ее существенной особенностью является отсутствие в защитной системе специального источника постоянного тока.

Необходимый для осуществления защиты ток получается путем создания гальванического элемента, в котором роль катода выполняет металл защищаемого сооружения, а роль анода – более электроотрицательный металл, чем защищаемый.

Принципиальная схема протекторной защиты приведена на рисунке 1.

При протекторной защите магистральных трубопроводов энергоотдача в гальваническом элементе (труба-протектор) сравнительно невелика, благодаря чему гальванические аноды приходится часто располагать вдоль защищаемого трубопровода. Как следует из принципа протекторной защиты, в качестве материалов для анодов, образующих с

защищаемым металлом гальванический элемент, могут быть взяты металлы более электроотрицательные, чем защищаемые.

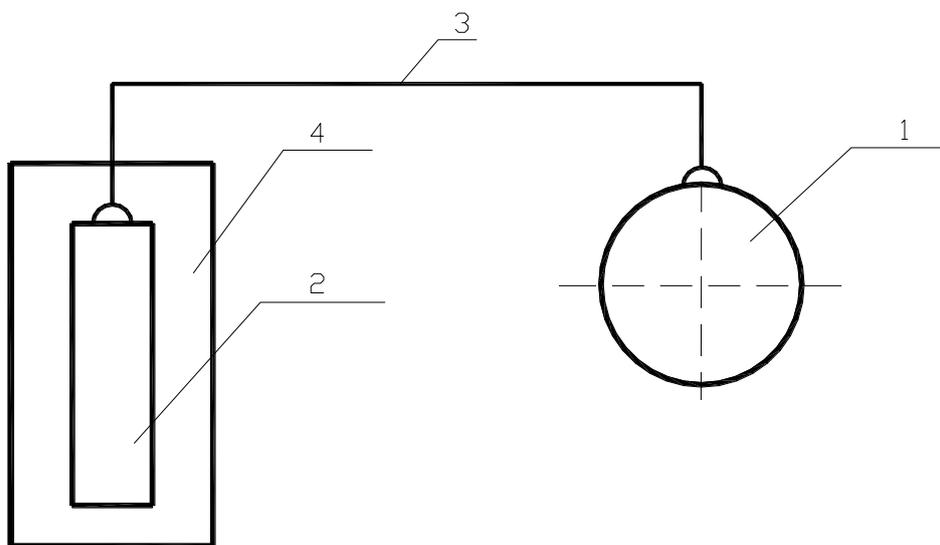


Рисунок 1 – Схема протекторной защиты магистральных трубопроводов:  
1 – защищаемый трубопровод; 2 – протектор;  
3 – соединительный изолированный кабель; 4 – слой активатора

Наиболее широкое применение в протекторной защите магистральных трубопроводов получили металлы: цинк, магний, алюминий и их сплавы.

Характеристика этих металлов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства магния, цинка, алюминия и железа

Показатели	Магний	Цинк	Алюминий	Железо
1. Атомный вес	24,32	65,38	26,97	95, 83
2. Валентность	2	2	3	2 и 3
3. Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,74	7,10	2,70	7,97
4. Температура плавления, °С	650	420	659	1599
5. Электрохимический эквивалент а, час/кг	2200	820	2980	960
6. Нормальный потенциал металла С (по водородному электроду), b	- 2,34	- 0,76	- 1,767	- 0,44

Наиболее широкое распространение получили протекторы типа МГА – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Эксплуатация гальванических анодов показала, что на их поверхности во многих случаях образуются защитные пленки,

снижающие их электродный потенциал, благодаря чему резко снижается их защитное действие.

Для устранения этого недостатка гальванические аноды окружают слоем активатора, представляющего собой сплав сернокислых солей магния, натрия, кальция и глины.

### Ход работы

Требуется определить протяженность защитной зоны протекторной установки и срок службы протекторов, подключенных к магистральному трубопроводу диаметром  $D$ , мм, уложенному в грунт с удельным сопротивлением  $\rho_{сп}$ , Ом·м. Трубопровод имеет изоляционное покрытие с переходным сопротивлением  $R_{ин}$ , Ом·м<sup>2</sup>.

Протекторы установлены на глубине  $h = 2$  м, на расстоянии  $a = 5$  м друг от друга в группе.

Таблица 2 – Исходные данные

Вариант	$D$ , мм	$\rho_{сп}$ , Ом·м	$R_{ин}$ , Ом·м <sup>2</sup>	$N$ , штук число протекторов	$B$ , м, расстояние от протектора до трубы	Марка протектора
1	530	40	$7 \cdot 10^3$	5	10	ПМ-5У

Сопротивление изоляции трубопровода на единице длины  $R_{из.к}$  определяется по следующей формуле при заданном  $R_{ин.к}$

$$R_{из.к} = \frac{R_{ин}}{\pi \cdot D_n}$$

$$R_{из.к} = \frac{7 \cdot 10^3}{3,14 \cdot 0,53} = 3190,23 \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

Сопротивление растеканию тока с протекторной установки, при вертикальном расположении протекторов

$$R_{np} = \frac{0,366 \cdot \rho_{сп}}{l_{ак} \cdot n \cdot \eta_э} \cdot \left( \ln \frac{2 \cdot l_{ак}}{d_{ак}} + \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{4 \cdot h_{np} + l_{ак}}{4 \cdot h_{np} + l_{ак}} + \frac{\rho_{ак}}{\rho_{сп}} \cdot \ln \frac{d_{ак}}{d_{np}} \right)$$

где  $\rho_{cp}$  – удельное сопротивление грунта, окружающего комплектный протектор;

$\rho_{ак}$  – удельное сопротивление активатора;

$d_{ак}, l_{ак}$  – соответственно диаметр и длина активатора, (комплектного протектора);

$d_{np}$  – диаметр протектора, м;

$h_{np}$  – глубина установки протектора (от поверхности земли до середины протектора);

$n$  – число протекторов в установке;

$\eta_3$  – коэффициент, учитывающий взаимное экранирование вертикальных протекторов в группе. Для ориентировочных расчетов может быть принят равным 0,7, при защите одиночными протекторами  $\eta_3 = 1,0$ .

Размеры протектора принимаем из таблицы 6.

Таблица 3 – Техническая характеристика магниевых протекторов

Тип протектора	Размеры протектора, мм				Масса, кг
	$l_n$	$d_n$	$l_a$	$d_a$	
ПМ-5У	500	95	580	165	5

$$R_{np} = \frac{0,366 \cdot 40}{0,58 \cdot 5 \cdot 0,7} \cdot \left( \ln \frac{2 \cdot 0,58}{0,165} + \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{4 \cdot 0,165 + 0,58}{4 \cdot 0,165 - 0,58} + \frac{0,2}{40} \cdot \ln \frac{0,165}{0,116} \right) = 23,96 \text{ Ом}$$

Протяженность защитной зоны протекторной установки

$$l_n = \frac{R_{из.к}}{R_{np}} \cdot \left( \frac{E_{np}}{E_{min}} - 1 \right)$$

где  $E_{np}$  – потенциал протектора до подключения его к трубопроводу, В

$$l_n = \frac{3190,228}{23,96} \cdot \left( \frac{1,6}{0,85} - 1 \right) = 117,48 \text{ м}$$

Сила тока протекторной установки при подключении ее к трубопроводу

$$I_n = \frac{|E_n - E_{есл}|}{R_{mp} - R_{np}}$$

где  $E_{ест}$  – естественный (стационарный) потенциал, существующий до включения защиты, находится в интервале от минус 0,23 до минус 0,72 В. Если не имеется точных данных о величине естественного потенциала стали в рассматриваемом грунте, то рекомендуется принимать  $E_{min} = -0,55$  В;

$R_{mp}$  – сопротивление растеканию тока защищаемого участка трубопровода

$$R_{mp} = \frac{\sqrt{R_m \cdot R_{уз.к}}}{2 \cdot h \cdot \frac{\alpha \cdot l_n}{2}}$$

здесь  $R_m$  – продольное сопротивление трубопровода на единице длины, определяемое по формуле

$$R_m = \frac{\rho_{см} \cdot 10^{-6}}{\pi \cdot (D_n - \sigma_n) \cdot \sigma_n}$$

$$R_m = \frac{0,245 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot (0,53 - 0,014) \cdot 0,014} = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} / \text{ м}$$

$\alpha$  – постоянная распределения потенциалов и токов вдоль трубопровода, определяемая по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{R_m}{R_{уз.к}}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{10,8 \cdot 10^{-6}}{3190,228}} = 58,18 \cdot 10^{-6}$$

$$R_{mp} = \frac{\sqrt{10,8 \cdot 10^{-6} \cdot 3190,228}}{2 \cdot 2 \cdot \frac{58,18 \cdot 10^{-6} \cdot 117,48}{2}} = 13,577 \text{ Ом}$$

$$I_n = \left| \frac{|1,6 - 0,55|}{13,577 - 23,96} \right| = 0,101 \text{ А}$$

Анодная плотность тока

$$j_a = \frac{I_n}{n \cdot (\pi \cdot d_n \cdot l_n + 2 \cdot 0,785 \cdot d_n^2)}$$

$$j_a = \frac{0,101}{3 \cdot (3,14 \cdot 0,095 \cdot 0,5 + 2 \cdot 0,785 \cdot 0,095^2)} = 0,123 \text{ А} / \text{ м}^2 = 1,23 \text{ мА} / \text{ дм}^2$$

Срок службы протекторной установки

$$T = \frac{M_n \cdot n \cdot \eta_u \cdot \eta_n}{q_n \cdot I_n}$$

где  $M_n$  – масса одного протектора;

$n$  – число протекторов одной протекторной установке;

$q_n$  – электрохимический эквивалент материала протектора, для магниевых протекторов  $q_n = 3,95$  кг/(А·год);

$\eta_u$  – коэффициент использования протекторов равный 0,95;

$\eta_n$  – коэффициент полезного действия протектора, зависящий от анодной плотности тока и определяемый по графику<sup>1</sup>

$$T = \frac{5 \cdot 5 \cdot 0,95 \cdot 0,4}{3,95 \cdot 0,101} = 23,78 \text{ года}$$

**Вывод.** Таким образом срок службы принятой протекторной установки удовлетворяет требованиям противокоррозийной защиты трубопроводов.

### Контрольные вопросы

1. Физико-химическая сущность протекторной защиты.

Сущность протекторной защиты заключается в том, что конструкцию соединяют с протектором – более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, тем самым предохраняя от разрушения конструкцию.

2. Область использования протекторных установок.

Протекторные установки на магистральных трубопроводах применяются в основном для защиты от почвенной коррозии участков трубопроводов, расположенных на значительном расстоянии от источников электроснабжения, в местах неполной защиты трубопровода катодными

---

<sup>1</sup> Тигунов П.И., Новоселов В.Ф., Коршак А.А., Шаммазов А.М. Типовые расчеты при проектировании и эксплуатации нефтебаз и нефтепроводов. Учебное пособие для ВУЗов. – Уфа: Дизайн-Полиграфсервис, 2002. – 668 с. [стр. 558К].

станциями, а также для защиты от почвенной коррозии кожухов (патронов) трубопроводов на переходах через железные и автомобильные дороги.

### 3. Материалы протекторов.

Чаще всего в качестве защиты применяют сплавы магния. Легирующими компонентами состава выступают алюминий (максимум 7 %), цинк (до 5 %), также вводят медь, свинец и никель, но их суммарная доля не превышает сотой части состава. В качестве протектора такие составы могут применяться в средах с показателем кислотности не выше 10,5.

Даже в составе сплава магний быстро растворяется, а потом на его верхнем слое появляются труднорастворимые соединения. Магниевого сплавы имеют существенный недостаток — после нанесения они могут спровоцировать растрескивание металлических изделий, способствовать возникновению повышенной водородной хрупкости.

Альтернативой магниевому сплаву для защиты конструкций, расположенных в соленой воде, выступают цинковые составы. Легирующими компонентами для цинка становятся кадмий (максимальный показатель 0,15 %), алюминий (менее 0,5 %) и незначительное количество железа, свинца и меди (суммарно до 0,005 %). От влияния морской воды такой протектор будет идеальным, но в нейтральных средах протекторы из цинкового сплава быстро покроются оксидами и гидроксидами, сведя на нет весь антикоррозийный комплекс.

Цинковые сплавы выступают как протекторы от коррозии, обеспечивая максимальную взрыво- и пожарную безопасность. Этими составами целесообразно обрабатывать трубопроводы для горючих и взрывоопасных веществ, например, газа. Еще один «балл» в свой актив такие составы получают за экологическую безопасность – при анодном растворении не образуются загрязняющих веществ. Поэтому цинковые композиции часто применяются для коррозионной защиты нефтепроводов, а также для транспортирующих нефть танкеров и судов.

От воздействия проточной соленой воды обычно применяют алюминиевые составы. В сплав также вводят цинк (до 8 %), магний (до 5 %) и индий с кремнием, таллием и кадмием с незначительной долей (до 0,02 %). Добавки предупреждают возникновение окислов на алюминии. Также алюминиевые сплавы пригодны в условиях, где используется магниевая защита.

4. Расчетные зависимости, определяющие зону действия протекторной установки.

Сопротивление растеканию тока с протекторной установки, при вертикальном расположении протекторов

$$R_{np} = \frac{0,366 \cdot \rho_{ep}}{l_{ак} \cdot n \cdot \eta_{э}} \cdot \left( \ln \frac{2 \cdot l_{ак}}{d_{ак}} + \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{4 \cdot h_{np} + l_{ак}}{4 \cdot h_{np} + l_{ак}} + \frac{\rho_{ак}}{\rho_{ep}} \cdot \ln \frac{d_{ак}}{d_{np}} \right)$$

где  $\rho_{ep}$  – удельное сопротивление грунта, окружающего комплектный протектор;

$\rho_{ак}$  – удельное сопротивление активатора;

$d_{ак}, l_{ак}$  – соответственно диаметр и длина активатора, (комплектного протектора);

$d_{np}$  – диаметр протектора, м;

$h_{np}$  – глубина установки протектора (от поверхности земли до середины протектора);

$n$  – число протекторов в установке;

$\eta_{э}$  – коэффициент, учитывающий взаимное экранирование вертикальных протекторов в группе. Для ориентировочных расчетов может быть принят равным 0,7, при защите одиночными протекторами  $\eta_{э} = 1,0$ .

Протяженность защитной зоны протекторной установки

$$l_n = \frac{R_{из.к.}}{R_{np}} \cdot \left( \frac{E_{np}}{E_{min}} - 1 \right)$$

где  $E_{np}$  – потенциал протектора до подключения его к трубопроводу,

В.

## Лабораторная работа № 6

### «ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫМИ И ЭПОКСИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ»

**Цель работы:** изучение и приобретение навыков по нанесению антикоррозионных покрытий на поверхность металла.

#### Основные положения

Существует много способов борьбы с коррозией металлов, но все они не являются универсальными. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью и экономической целесообразностью. Большое распространение среди методов защиты имеют покрытия. Они могут быть металлическими и неметаллическими.

Группа неметаллических покрытий включает в себя оксидные, фосфатные, стеклоэмалевые и эпоксидные покрытия.

Для получения оксидных покрытий применяется метод оксидирования. Для создания оксидных плёнок используют кислотный, щелочной или бесщелочной способ оксидирования.

Кислотное оксидирование осуществляют в смеси соляной и азотной кислот с добавлением окалина железа при температуре 35 °С в течение одного часа.

Для щелочного оксидирования готовят раствор, состоящий из едкого натрия, азотнокислого и азотистокислого натрия. Процесс идёт при температуре 140°С в течение 20–60 минут.

Бесщелочное оксидирование проводят в растворе азотнокислого кальция и перекиси марганца при температуре 100°С в течение 30–40 минут.

К достоинствам метода следует отнести простоту нанесения, а недостатком является пористость окисной плёнки, поэтому применяется только для защиты от атмосферной коррозии.

Фосфатные покрытия получают путём фосфатирования, т. е. путём создания на поверхности металлических изделий плёнки нерастворимых фосфатов. Для создания фосфатных покрытий на поверхности железоуглеродистых сплавов используют раствор на основе фосфорнокислого марганца и фосфорнокислого железа, который называется мажеф. Температура этого раствора составляет 90–100°C, а продолжительность процесса колеблется от одного до двух часов. В результате действия этого раствора на поверхности образуется плёнка на основе 2-х и 3-х замещённых фосфатов.

Достоинством фосфатных покрытий является простота нанесения, а недостатком – значительная пористость. Эти покрытия используют для защиты изделий от воздействия атмосферы и воды, а также как грунтовку перед нанесением лакокрасочного покрытия.

Стеклоэмалевые покрытия представляют собой стекла, наплавленные на металл с образованием прочно сцепленного твёрдого слоя, устойчивого ко многим абразивным и агрессивным средам. Коррозионная активность и высокая прочность сцепления покрытия определяется главным образом химическим составом фритты – исходного материала для стеклоэмалирования.

Фритта представляет собой силикатные стекла сложного состава. Её получают плавлением при 1100÷1450 °С тщательно перемешанных тугоплавких материалов, таких как двуокись кремния, двуокись титана, полевой шпат, каолин и т. д., с флюсами, к которым относятся бура, кремнефтористый натрий, нитраты или карбонаты лития, натрия или калия. Плавление продолжается до образования однородного расплава, хотя в отличие от стекольного расплава в нём допускается содержание некоторого количества воздушных пузырьков. На этой стадии расплав быстро охлаждают путём слива в воду или пропусканием между водоохлаждаемыми стальными вальцами с образованием мелких пластинок или чешуек фритты. Для процесса сухого эмалирования, который обычно применяют для

покрытия чугунных ванн, фритту после сушки размалывают в шаровых мельницах для получения частиц заданного размера, применяя в качестве истирающего материала фарфор или кварцит. Для более распространённого «мокрого» эмалирования помол фритты производят с водой.

Метод сухого эмалирования заключается в напылении через сито порошкообразной фритты на предварительно нагретую деталь, которую затем помещают в печь при  $\sim 900$  °С и получают требуемое гладкое эмалевое покрытие с хорошим сцеплением.

При мокром методе эмалирования шликер наносят на очищенную поверхность металла распылением или окунанием и после сушки помещают в печь при  $750 \div 850$  °С.

Высокие свойства эмали обеспечиваются прочным сцеплением её с металлической поверхностью. Сцепление формируется в результате проникновения расплавленной эмали в микронеровности металлической поверхности и в результате растворения металла в стекле, т. е. за счёт химической связи. Наличие остаточных напряжений в покрытии определяется соотношением коэффициентов теплового расширения эмали и металла, а также температурой размягчения эмали. Поскольку эмаль, как и стекло, имеет большую прочность на сжатие, то её термическое расширение должно быть несколько меньше, чем у металла.

По назначению эмали подразделяются на грунтовые и покровные. Грунтовые эмали служат для лучшего сцепления с металлической поверхностью и содержат в своём составе окислы никеля или кобальта (0,2–0,3 %). Помимо состава шликера на прочность сцепления эмали с металлов оказывает влияние состояние поверхности, состав и структура металла. Эмаль прочно держится на металле, в том случае, если разница у коэффициентов теплового расширения металла и эмали не превышает 50%. Покровные эмали придают покрытию окончательные защитные свойства. Некоторые составы покровных эмалей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Типичные составы эмалевых фритт, %

Компоненты	Эмали для аппаратуры химических установок	Эмали для листового железа		Полупрозрачная эмаль для чугуна
		белая	кислотоустойчивая	
Na <sub>2</sub> O	15,8	7,0	16,0	17,5
K <sub>2</sub> O	–	5,0	–	3,0
Li <sub>2</sub> O	–	1,0	1,0	–
CaO	1,8	–	3,0	–
BaO	–	–	6,0	–
CaF <sub>2</sub>	3,4	–	2,0	2,0
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	–	5,5	2,0	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,5	1,0	4,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	15,0	7,0	7,5
SiO <sub>2</sub>	60,0	46,0	53,0	43,5
TiO <sub>2</sub>	15,6	18,0	8,0	13,5
CaO	–	–	0,4	–
NiO	–	–	0,6	–
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	8,5
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

Достоинствами эмалевых покрытий являются высокая твёрдость, износостойкость, абразивостойкость, химическая стойкость к действию кислот и щелочей.

К недостаткам этих покрытий следует отнести: во-первых, не выдерживают ударных нагрузок, во-вторых не выдерживают резких перепадов температур.

Металлические изделия имеют на своей поверхности плёнку загрязнений, приобретённую в процессе изготовления. Для обеспечения хорошей прочности сцепления покрытия с металлом необходимо произвести очистку поверхности от загрязнений. Очистка поверхности может осуществляться механической, химической или термической обработкой.

Механическая обработка позволяет убрать с поверхности окислы или продукты коррозии. Она может состоять из пескоструйной обработки, крацевания, зачистки наждачным полотном или полирования. После механической проводят химическую обработку для удаления органической плёнки (масла, жиры, полимерные плёнки). Химическая обработка состоит из обезжиривания и травления. Обезжиривание проводят в щелочных растворах

с высокими значениями рН, а травление осуществляется в растворах соляной или серной кислот.

При термической обработке поверхность изделия обрабатывают пламенем кислородно-ацетиленовой горелки или выдерживают в муфельной печи. Вследствие разницы в коэффициентах теплового расширения металла и ржавчины, последняя разрыхляется и отслаивается. При этом с удалением окалины происходит и обезжиривание. Но для тонкостенных изделий этой обработкой не пользуются, т. к. под влиянием высоких температур возможна деформация изделий.

Заводские эпоксидные покрытия впервые начали применяться с начала 70-х г.г. прошлого века и достаточно широко используются в настоящее время. На долю эпоксидных покрытий в США приходится около 80 % антикоррозионных покрытий трубопроводов.

В зависимости от изоляционных материалов и технологии их нанесения эпоксидные покрытия подразделяются на покрытия, полученные на основе порошковых эпоксидных красок, и на двухкомпонентные (смола + отвердитель) покрытия, полученные посредством нанесения на трубы жидких эпоксидных красок.

Для заводской изоляции труб, в основном, применяются покрытия на основе порошковых эпоксидных красок. Оптимальная толщина однослойного эпоксидного покрытия на основе порошковых красок составляет 350–500 мкм.

Разработана и внедрена в практику заводской изоляции труб конструкция двухслойного эпоксидного покрытия толщиной 750÷1000 мкм, где в качестве изоляционного слоя толщиной 250÷400 мкм используется покрытие на основе обычных порошковых эпоксидных красок, а для наружного защитного ударопрочного слоя применяются специальные наполненные или вспенивающиеся эпоксидные краски, обеспечивающие повышенную механическую прочность покрытия.

Основные производители трубных порошковых эпоксидных красок – зарубежные фирмы: «ЗМ» (США), «BASF Coatings» (Германия), «Akzo Nobel Powder Coatings GmbH» (Нидерланды), «Kawakami Paint Mfg.» (Япония) и др.

В Российской Федерации порошковые эпоксидные краски производятся на предприятиях: ООО «Ярославский завод порошковых красок», НПП «Пигмент» (г. Санкт-Петербург).

Нанесение на трубы заводских эпоксидных покрытий освоено на предприятиях: ПАО «Волжский трубный завод», ПАО «Выксунский металлургический завод», ПАО «Московский опытно-экспериментальный трубозаготовительный комбинат», ООО «Трубопласт» (г. Екатеринбург), АО «ТМК НГС-Нижевартовск» и др.

Преимуществами эпоксидных покрытий являются: повышенная теплостойкость (до 80–100°С), высокая адгезия к стали, повышенная стойкость к катодному отслаиванию, стойкость к длительному воздействию воды. Под эпоксидными покрытиями не было зафиксировано случаев возникновения стресс-коррозии трубопроводов.

К недостаткам эпоксидных покрытий относятся: недостаточно высокая эластичность и низкая ударная прочность покрытий, особенно в области минусовых температур. Это в значительной степени осложняет транспортировку изолированных труб и выполнение строительно-монтажных работ. По этой причине в соответствии с ГОСТ Р 51164–98 применение при строительстве трубопроводов труб с заводским эпоксидным покрытием ограничивается диаметрами до 820 мм включительно.

Нанесение на однослойное эпоксидное покрытие второго дополнительного слоя позволяет значительно улучшить механические характеристики покрытия – прочность при ударе, стойкость к продавливанию, устойчивость к прорезанию и сдиру. По показателю стойкость к прорезанию двухслойное эпоксидное покрытие в 10 раз превосходит заводское полиэтиленовое покрытие труб.

При нанесении дополнительных слоев можно повысить шероховатость эпоксидного покрытия (для нанесения слоя бетонного утяжелителя) и обеспечить высокую стойкость к УФ-облучению (для применения при надземной прокладке трубопроводов).

Рекомендуемые области применения однослойных эпоксидных покрытий:

- противокоррозионная защита трубопроводов малых и средних диаметров (до 530 мм включительно), в том числе работающих при повышенных (до 80÷110°C) температурах;

- противокоррозионная защита трубопроводов с наружным теплоизоляционным пенополиуретановым покрытием.

Рекомендуемые области применения двухслойных эпоксидных покрытий:

- противокоррозионная защита трубопроводов, в том числе работающих при температурах до плюс 80÷110 °C;

- противокоррозионная защита трубопроводов с бетонным утяжелителем;

- защита от коррозии трубопроводов и свай на участках надземной прокладки;

- защита от коррозии трубопроводов на участках строительства методом ННБ.

### **Ход работы**

Приборы и материалы:

- металлическая пластина;
- шликерстеклоэмали;
- сушильный шкаф;
- муфельная печь;
- магнитный толщиномер ИРП-4;

– металлическая подставка.

Проведенная работа заключалась в подготовке металлической поверхности, нанесении эпоксидного покрытия, полимеризации покрытия в печи (обжиг), проверке качества нанесенного покрытия.

В ходе работы нами произведена очистка поверхности металлической пластины согласно полученного индивидуального задания. Приготовленную эпоксидную краску и отвердитель размешали и нанесли на металлическую поверхность равномерным слоем путём небольшого встряхивания.

Затем установили пластину на специальную подставку и подсушили ее в сушильном шкафу при температуре  $80\div 90$  °С в течение  $20\div 30$  минут.

Из сушильного шкафа подставку с образцом перенесли в муфельную печь, разогретую до температуры  $150\div 200$  °С и выдержали  $30\div 40$  минут.

После окончания полимеризации пластину с эмалевым покрытием охладили на воздухе до комнатной температуры и измерили толщину покрытия магнитным толщиномером.

**Выводы.** В ходе визуального осмотра поверхности покрытия на наличие дефектов было установлено присутствие кратеров толщиной 5 мкм, пробелов толщиной 3 мкм, трещин толщиной 7 мкм.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие покрытия относятся к неметаллическим на неорганической основе?

Защитные покрытия в общем виде можно разделить на два класса неметаллические и металлические. Неметаллические покрытия делятся на две группы органические и неорганические. Основное применение в борьбе с коррозией имеют органические покрытия лакокрасочные, битумные, каменноугольно-пековые, пластикатные, этинолевые, эпоксидные, каучуковые и др. К неорганическим покрытиям относятся цементные,

асбесто-цементные, оксидные, силикатные, фосфатные, фторидные, сульфидные и др.

## 2. Каким образом удаляют с поверхности металла загрязнения?

До недавнего времени одним из распространенных способов очистки поверхности металлических изделий являлась так называемая пескоструйная очистка. Она состоит в том, что струя специально приготовленного мелкого кварцевого песка при помощи сжатого воздуха направляется на очищаемую поверхность. Песок, ударяясь о поверхность, удаляет с нее все имеющиеся загрязнения. Вдыхание такой пыли приводит к тяжелым заболеваниям (силикоз легких). Пескоструйная обработка заменяется гидropескоструйной, дробеструйной или дробемётной.

Для обработки мелких изделий применяют так называемые галтовочные барабаны. Они представляют собой цилиндрические или шестигранные коробки, плотно закрывающиеся. В такого рода барабаны загружают мелкие детали вместе с сухим и чистым песком. Затем барабаны приводятся во вращение, находящиеся в барабане изделия обкатывают вместе с песком. Через несколько часов работы барабана поверхность изделий, находящихся в барабане, оказывается очищенной от всех загрязнений.

Галтовочные барабаны, так же, как и пескоструйные установки, не требуют большой затраты рабочей силы, очень производительные, но в них нельзя обрабатывать детали, имеющие тонкую резьбу, так как резьба в процессе обработки может быть повреждена.

Для механического удаления с поверхности металла загрязнений и окалины применяют также металлические щетки, сделанные из тонкой стальной или латунной проволоки.

## 3. Получение оксидных и фосфатных покрытий, их достоинства и недостатки.

Оксидно-фосфатные покрытия представляют собой оксидные и солевые пленки на поверхности металлов. Процессы получения пленок путем

химической и электрохимической обработки называются оксидированием и фосфатированием.

Перед нанесением оксидно-фосфатных покрытий проводят активирование деталей в 5÷10 % растворе фосфорной кислоты.

Повышение защитной способности оксидных и оксидно-фосфатных покрытий достигают обработкой их в пассивирующих растворах пропиткой минеральными маслами или консистентными смазками. После оксидирования детали тщательно промывают в холодной проточной воде для удаления следов растворов. Для полного удаления остатков щелочи с поверхности деталей и пассивирования оксидной пленки при щелочном оксидировании следует промыть детали в 3÷5 % растворе хромового ангидрида. Затем детали погружают в 2÷3 % раствор хозяйственного мыла, подогретый до температуры 70÷80 °С. Извлеченные из мыльного раствора детали, без последующей промывки погружают в минеральное масло (веретенное, машинное, вазелиновое), нагретое до температуры 100÷120 °С, на 5÷10 мин. Избыток масла удаляют протиранием деталей чистой сухой ветошью.

#### 4. Стеклоэмалевые и эпоксидные покрытия, достоинства и недостатки.

Стеклоэмалевые покрытия устойчивы к воздействию большинства агрессивных веществ и соединений, обладают хорошими гигиеническими свойствами, что способствует получению в сосудах продуктов высокой степени чистоты. Кислотостойкие стеклоэмалевые покрытия могут применяться для всех кислых сред, кроме плавиковой кислоты высоких концентраций (более 70 %), фосфорной кислоты и щелочных сред. Кислотощелоче-стойкие стеклоэмалевые покрытия рекомендуются для нейтральных, переменных и щелочных сред.

Стеклоэмалевые покрытия на трубах, полученные по указанной технологии, были исследованы на химическую и термическую стойкость, а также механическую прочность.

Стеклоэмалевые покрытия, используемые в процессах ковки, штамповки и прессования непригодны для прокатки с большими обжатиями и прошивки на косовалковых станах из-за резкого снижения коэффициента трения и падения захватывающей способности валков. Недостаток этих покрытий – сложность приготовления, нанесения и относительно высокая стоимость, что особенно важно при массовом производстве рядовых сталей.

Стеклоэмалевые покрытия находят широкое применение в машиностроении, химической промышленности, строительстве, в быту для защиты металлов и сплавов от воздействия агрессивных сред, газовой и атмосферной коррозии, придают изделиям красивый вид. При этом срок службы покрытий должен быть достаточно большим.

Стеклоэмалевые покрытия являются наиболее стойкими антикоррозионными покрытиями по сравнению с другими, применяемыми в тепловых сетях. Однако широкому применению эмалирования препятствует необходимость сооружения цехов со сложной технологией, требующей значительных капитальных затрат, а также установок по эмалированию непосредственно на трассе стыков труб, фасонных частей и опор.

Свойства эпоксидных покрытий, достоинства:

– водостойкость и водонепроницаемость эпоксидных плёнкообразователей определяет широкое использование в качестве гидроизоляционных покрытий;

– высокая резистентность к химическому воздействию обуславливают антикоррозионные свойства.

– эластичность пленки минимизирует нарушения слоя ЛКМ при ударных нагрузках;

– общая сопротивляемость механическим нагрузкам.

– высокие прочностные характеристики;

– стойкость к истиранию;

- устойчивость к воздействию агрессивных очистителей, растворителей, дезинфицирующих средств, растворов кислот и щелочей;
- великолепная адгезия к поверхностям из различных материалов;
- водонепроницаемость;
- повышенные электроизоляционные свойства;
- огнеупорность и теплостойкость;
- антистатические свойства покрытия;
- возможность применения для металла без предварительного грунтования;
- препятствует возникновению гнилостных процессов;
- способность к самовосстановлению (при нагрузках пленка прогибается, а затем возвращается в первоначальное положение).

Эпоксидные покрытия обладают такими недостатками:

- плохая устойчивость к ультрафиолетовому излучению;
- относительно высокая стоимость;
- проблематична смена;
- необходимость смешения компонентов.

## **Лабораторная работа № 8**

### **«ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА ДНИЩА РЕЗЕРВУАРА РВС»**

#### **Цель работы:**

1. Ознакомление с одной из методик определения число протекторов типа ПМ для защиты днища резервуара РВС.
2. Получение навыков в определении срока службы протекторов типа ПМ для защиты днища резервуара РВС.

#### **Основные положения**

Коррозия – естественное явление, определяемое как разрушение веществ, обычно металлов, или ухудшение их свойств из-за воздействия окружающей среды. Подобно другим природным явлениям, типа серьезных природных катаклизмов, коррозия может причинять опасные и дорогостоящие повреждения.

В процессе эксплуатации резервуары подвергаются коррозии как с наружной, так и с внутренней стороны.

Снаружи цилиндрические резервуары корродируют под действием атмосферной влаги и содержащихся в воздухе паров агрессивных веществ.

Внутри резервуаров коррозия зависит в основном от частоты заполнения их нефтепродуктами, химического состава нефтепродуктов, наличия в топливе воды. Скорость и характер коррозионного процесса наиболее ярко выражены на внутренней поверхности резервуаров в местах

раздела двух сред; например, нефтепродукт – подтоварная вода, нефтепродукт – паровоздушная смесь.

На интенсивность коррозии оказывают влияние влага и температура окружающей среды, а также стойкость стали, из которой изготовлен резервуар, против коррозии.

Поверхности резервуарных металлоконструкций, находящиеся на открытом воздухе, должны быть окрашены лакокрасочными материалами. Выбор цвета лакокрасочного покрытия следует производить с учетом коэффициента отражения световых лучей.

Состояние антикоррозионной защиты наружной поверхности наземных резервуаров периодически контролируют. В процессе контроля проверяют наличие дефектов в наружном слое защитного покрытия, сплошность антикоррозионных покрытий по всей наружной поверхности, степень адгезии защитного покрытия к металлической поверхности резервуара.

Работы по окраске резервуаров снаружи необходимо проводить согласно РД 112-РСФСР-015-89 Основные требования к антикоррозионной защите объектов проектируемых и реконструируемых предприятий нефтепродуктообеспечения, ГКНП РСФСР.

Антикоррозионная защита резервуаров – пескоструйная обработка.

При подготовке к покраске резервуаров снаружи с их поверхности удаляют ручным или механизированным способом пришедший в негодность защитный слой, следы коррозии, грязь.

Коррозию с металла снимают механическим способом, применяя механические шкурки № 25, 16 и 12 и металлические щетки, или химическим способом, используя при этом моечный состав, который состоит из 35 % фосфорной кислоты, 20 % этилового спирта, 5 % бутилового спирта, 1 % гидрохинона и 39 % воды.

Моечный состав наносят на корродированную поверхность на 3-5 минут, после чего состав вместе с продуктами коррозии смывают горячей водой и поверхность протирают насухо.

Механической очистке и обезжириванию подлежит вся наружная поверхность резервуаров.

Подготовленную поверхность тщательно протирают и просушивают.

На подготовленную поверхность ровным слоем наносят грунт при помощи пневматического распылителя. При этом большое внимание уделяется исключению образования подтеков. Данная операция направлена на защиту металла от коррозии и сцепляемость лакокрасочных покрытий с металлом.

После завершения данных работ на наружную поверхность наземных резервуаров наносят лакокрасочные покрытия светлых типов, обладающие тепло отражательным эффектом и антикоррозионными свойствами.

Окончательно окрашенная поверхность должна иметь одинаковую толщину слоя без подтеков и других дефектов.

Проблема коррозии днища резервуара весьма серьезна. Например, из-за сквозных коррозионных разрушений днищ резервуаров типа РВС (для отстоя нефти) и промысловых трубопроводов имеют место многочисленные разливы нефти, загрязняющие окружающую среду, а также возникает необходимость в замене днищ резервуаров уже после 5÷6 лет их эксплуатации и это при диаметре днища, составляющего, например для РВС-20000 почти 50 м.

От почвенной коррозии днища резервуаров защищают гидроизоляционным слоем, а также используют электрохимическую защиту, когда к днищу резервуара электрически присоединяют протекторы.

Электрохимическая протекторная защита металлов от коррозии основана на использовании замечательного явления – прекращения коррозии металлов под действием постоянного электрического тока.

Поверхность любого металла, как известно, гальванически неоднородна, что и является основной причиной его коррозии в растворах электролитов, к которым относятся морская вода, все пластовые и все подтоварные воды. При этом разрушаются только участки поверхности металла с наиболее отрицательным потенциалом (аноды), с которых ток стекает во внешнюю среду, а участки металлов с более положительным потенциалом (катоды), в которые ток втекает из внешней среды, не разрушаются.

Механизм действия электрохимической защиты заключается в превращении всей поверхности защищаемой металлической конструкции в один общий неразрушающийся катод. Анодами при этом будут являться подключенные к защищаемой конструкции электроды из более электроотрицательного металла – протекторы. Поэтому такая электрохимическая защита резервуаров от коррозии называется протекторной.

Электрический защитный ток при протекторной защите получается вследствие работы гальванической пары: протектор – защищаемая конструкция. При своей работе протекторы постепенно изнашиваются (анодно растворяются), защищая при этом основной металл, поэтому за рубежом протекторы называют «жертвенными анодами».

Электрохимическая защита является единственно эффективным средством против наиболее локальных видов коррозии металлов (питтинговой, язвенной, щелевой, контактной, межкристаллитной, коррозионного растрескивания) и при этом предотвращает дальнейшее развитие уже имеющихся коррозионных разрушений, т. е. она одинаково эффективна как для строящихся, так и для находящихся в эксплуатации даже больших резервуаров и другого оборудования.

Протекторная защита обычно применяется совместно с лакокрасочными покрытиями. Такое сочетание пассивной защиты, какой является окраска, и активной защиты, к которой относится протекторная

защита, позволяет уменьшить расход протекторов и тем самым увеличить срок их службы, обеспечить более равномерное распределение защитного тока по поверхности защищаемых конструкций и, наконец, компенсировать все дефекты покрытия, связанные с неизбежным его разрушением при монтаже, транспортировке и в процессе его эксплуатации, в том числе вследствие естественного старения (набухания, вспучивания, растрескивания, отслаивания).

Защитный ток идет именно на те участки поверхности металла, где нарушена плотность покрытия, достигая всех затенённых участков, щелей, зазоров и предотвращая коррозию оголившегося металла. При этом следует отметить, что оголенной поверхности металла при его катодной поляризации в пластовой и подтоварной водах выпадает катодный солевой осадок, состоящий из нерастворимых солей кальция и магния и играющий роль дополнительного покрытия.

Вместе с тем, протекторная защита резервуаров от коррозии в состоянии обеспечить полную защиту от коррозии стальных сварных сооружений и без их окраски. В этом случае должна быть обеспечена более высокая плотность защитного тока на неокрашенной стальной поверхности, что потребует увеличения количества протекторов и усилит их расход. Однако, принимая во внимание высокую трудоемкость нанесения лакокрасочных покрытий, особенно на резервуарах, уже находящихся в эксплуатации, такой способ противокоррозионной защиты с помощью установки только одних протекторов представляется для них весьма перспективным.

Поскольку основная масса металлических конструкций делается, как правило, из стали, в качестве протектора могут использоваться металлы с более отрицательным, чем у стали электродным потенциалом. Из основных их 3 – цинк, алюминий и магний.

При этом следует принимать во внимание, что если сдвиг потенциала в отрицательную сторону превысит определённое значение, возможна так

называемая перезащита, связанная с выделением водорода, изменением состава приэлектродного слоя и другими явлениями, что может привести к ускорению коррозии.

Работы по антикоррозийной защите внутренних поверхностей резервуаров очень трудоемкие, что связано со сложностью операций как по подготовке внутренних поверхностей к нанесению защитного слоя, так и по их окрашиванию.

Технологический процесс подготовки внутренних поверхностей резервуаров для нанесения антикоррозионных покрытий во многом отличается от процесса подготовки наружных поверхностей. В нем можно выделить несколько поэтапных операций:

- слив нефтепродуктов из резервуара;
- зачистка внутренней поверхности резервуара;
- дегазация резервуара;
- обезжиривание внутренней поверхности;
- обработка внутренней поверхности песком (с помощью пескоструйки во взрывозащищенном исполнении);
- очистка внутренней поверхности от песка и грязи;
- нанесение на места коррозии моечного состава (с помощью волосяных щеток);
- промывка внутренней поверхности горячей водой;
- сушка внутренней поверхности при температуре  $5 \div 20$  °С в течение  $2 \div 3$  суток (при открытых люках и задвижках);
- проверка качества выполнения подготовительных работ и пригодности поверхностей для покраски (нанесения антикоррозионного слоя).

На подготовленную внутреннюю поверхность резервуаров ровным слоем наносят грунт при помощи пневматического распылителя. При этом большое внимание уделяется исключению образования подтеков.

Данная операция направлена на защиту металла от коррозии и сцепляемость лакокрасочных покрытий с металлом.

Внутренние поверхности наземных и подземных резервуаров покрывают лакокрасочными материалами в 2-4 слоя с последующей сушкой каждого нанесенного слоя в отдельности.

После завершения работ по антикоррозийной обработке резервуаров оформляется акт приемки работ, к которому прилагается паспорт на применяемые материалы.

Антикоррозионная защита резервуаров для нефти и нефтепродуктов должна разрабатываться с учетом требований строительных норм и правил и согласно соответствующим стандартам с учетом конструктивных особенностей резервуаров, условий их эксплуатации и требуемого срока службы резервуара.

Для защиты резервуаров от коррозии, способной вывести резервуар из строя, должна быть предусмотрена система мероприятий, включающая покраску резервуаров и (или) увеличение толщины листов металлоконструкций резервуаров (припуски на коррозию), учитывающее возможную потерю толщины элементов в результате коррозии.

Кроме того, должно быть предусмотрено периодическое освидетельствование всей поверхности резервуара не реже одного раза в 5 лет для выявления коррозионных повреждений и участков поверхности с разрушившимися лакокрасочными покрытиями и при необходимости восстановление защитных покрытий.

При аномально высоких скоростях коррозии металлоконструкций крыши и верхних поясов стенки в качестве дополнительной антикоррозийной меры в этой зоне применяют атмосферу инертных газов.

При выборе защитных покрытий и назначении «припусков на коррозию» следует учитывать степень агрессивного воздействия среды на элементы металлоконструкций внутри резервуара и на его наружные поверхности, находящиеся на открытом воздухе. Степень агрессивного

воздействия среды на элементы металлоконструкций внутри резервуара приведена в Таблице.

Степень агрессивного воздействия окружающей среды на элементы металлоконструкций резервуара, находящиеся на открытом воздухе, определяется температурно-влажностными характеристиками окружающего воздуха и концентрацией содержащихся в атмосфере воздуха коррозионно-активных газов в соответствии со строительными нормами и правилами (СниП 2.03.11-85).

При содержании в сырой нефти сероводорода в концентрации свыше 10 г/л или сероводорода и углекислого газа в любых соотношениях степень агрессивного воздействия на внутреннюю поверхность днища, нижний пояс, кровлю, верх и бортовые поверхности понтонов и плавающих крыш повышается на одну ступень.

Сохранение толщины, обеспечивающей безопасную работу резервуара, достигается на металлоконструкциях, подвергающихся слабоагрессивному воздействию среды только за счет припусков на коррозию.

На РВС, подвергающихся средне- и сильноагрессивному воздействию среды, безопасная работа достигается, помимо припусков на коррозию, покраской резервуара специальными защитными покрытиями. Таким образом повышается надежность металлоконструкций в случае локального разрушения защитного покрытия до планового освидетельствования коррозионного состояния резервуара.

Электрохимическая защита элементов металлоконструкций резервуара осуществляется с применением установок протекторной и катодной защиты. Метод выбирается на основании технико-экономических показателей.

Для покраски резервуаров внутри следует использовать лакокрасочные или металлизационно-лакокрасочные покрытия; для

элементов металлоконструкций, находящихся на открытом воздухе – лакокрасочные покрытия.

При этом продолжительность срока службы защитных покрытий должна составлять не менее 10 лет.

При защите от коррозии наружной поверхности днищ резервуаров следует руководствоваться следующими требованиями:

– устройство основания и фундамента под резервуар должно обеспечивать отвод грунтовых вод и атмосферных осадков от днища;

– при выполнении гидрофобного слоя из битумно-песчаной смеси (соотношение 1:9 по массе) не требуется нанесения защитных покрытий на наружную поверхность днища. При этом применяемые песок и битум не должны содержать коррозионно-активных агентов.

При выполнении антикоррозионных работ должны быть учтены требования по охране окружающей среды, правил техники безопасности в строительстве и других нормативных документов, регламентирующих выполнение данной работы.

### Ход работы

Требуется определить срок службы и число протекторов типа ПМ для защиты днища резервуара РВС, установленного на площадке с увлажненным песком  $\rho_{гр}$ , Ом·м. Расстояние от резервуара до протектора в м.

Таблица 1 – Исходные данные

Вариант	Тип протектора	$\rho_{гр}$ , Ом·м	Тип резервуара, м <sup>3</sup>	$B$ , м, расстояние от протектора до резервуара
1	ПМ-10У	20	РВС-400	8

Площадь днища резервуара

$$F_p = \frac{\pi \cdot D_p^2}{4}$$

$$F_p = \frac{3,14 \cdot 8,53^2}{4} = 57,117 \text{ м}^2$$

Определяем сопротивление «резервуар-грунт» по формуле

$$R_{np} = \frac{3 \cdot \rho_{ep}}{D_p \cdot (D_p + B)}$$

$$R_{np} = \frac{3 \cdot 20}{8,53 \cdot (8,53 + 8)} = 0,4255 \text{ Ом}$$

Переходное сопротивление изоляции дна резервуара по формуле

$$R_0 = R_{np} \cdot D_p$$

$$R_0 = 0,4255 \cdot 8,53 = 3,6297 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$$

Принимаем величину защитной плотности тока, соответствующую

$$\rho_{ep} = 20 \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

$$R_0 = 3,6297 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$$

$$j_n = 10 \text{ мА/м}^2$$

Сила тока, необходимая для защиты дна резервуара от коррозии, определяем по формуле

$$I_3 = j_n \cdot F_p$$

$$I_3 = 10 \cdot 57,117 \cdot 10^{-3} = 0,57117 \text{ А}$$

Сопротивление растеканию тока с протектора находим по формуле

$$R_{n1(nм5y)} = 0,24 + 0,56 \cdot \rho_{rp}$$

$$R_{n1(nм10y)} = 0,18 + 0,47 \cdot \rho_{rp}$$

$$R_{n1(nм20y)} = 0,15 + 0,40 \cdot \rho_{rp}$$

$$R_{n1(nм5y)} = 0,24 + 0,56 \cdot 20 = 11,44 \text{ Ом}$$

$$R_{n1(nм10y)} = 0,18 + 0,47 \cdot 20 = 9,58 \text{ Ом}$$

$$R_{n1(nм20y)} = 0,15 + 0,4 \cdot 20 = 8,15 \text{ Ом}$$

$$R_{n1} = 11,44 \text{ Ом}$$

Ориентировочное число протекторов определяем по формуле

$$N_{no} = \frac{R_{n1} \cdot I_3}{|E_n| - |E_{ест}| - I_3 \cdot R_{pr}}$$

где  $E_{ест}$  – естественный (стационарный) потенциал, существующий до включения защиты, находится в интервале от минус 0,23 до минус 0,72 В.

Если не имеется точных данных о величине естественного потенциала стали в рассматриваемом грунте, то рекомендуется принимать  $E_{есм} = -0,55$  В;

$E_n$  – потенциал протектора до подключения его к трубопроводу  $E_n = -1,6$  В

$$N_{no} = \frac{11,44 \cdot 0,57117}{1,6 - 0,55 - (0,57117 \cdot 0,4255)} = 8,097 \approx 9шт.$$

Для ориентировочного количества протекторов находим коэффициент экранирования

$$\eta_{эн} = 0,82$$

Окончательное число протекторов равно

$$N_n = \frac{N_{no}}{\eta_{эн}}$$

$$N_n = \frac{8,097}{0,82} = 9,8749 \approx 10шт.$$

Анодную плотность тока определяем по формуле

$$j_a = \frac{10 \cdot I_3}{N_n \cdot d_n \cdot (\pi \cdot l_n + 1,57 \cdot d_n)}$$

где  $d_n, l_n$  – размеры протектора

$$j_a = \frac{10 \cdot 0,57117}{10 \cdot 0,123 \cdot (3,14 \cdot 0,6 + 1,57 \cdot 0,123)} = 2,26 \text{ мА} / \text{дм}^2$$

$$\eta_n = 0,45$$

Сила тока протектора определяется по формуле

$$I_{n1} = \frac{|E_n| - |E_{есм}|}{R_{пр} + R_{n1}}$$

$$I_n = \frac{1,6 - 0,55}{0,4255 + 11,44} = 0,088492 \text{ А}$$

Срок службы протектора по формуле

$$t_n = \frac{G_n \cdot N_n \cdot \eta_u \cdot \eta_n}{I_n \cdot q_n}$$

где  $G_n$  – масса протектора;

$\eta_u$  – коэффициент использования протектора (0,95);

$q_n$  – электрохимический эквивалент материала протектора (3,95 кг/А·год)

$$t_n = \frac{10 \cdot 10 \cdot 0,95 \cdot 0,45}{0,088492 \cdot 3,95} = 24,15464 \text{ года}$$

**Вывод.** Таким образом срок службы протекторов типа ПМ удовлетворяет требованиям противокоррозийной защиты днищ резервуаров РВС.

### **Контрольные вопросы**

#### 1. Принцип действия протекторной защиты днищ резервуаров РВС.

Принцип действия протекторной защиты заключается в создании защитного потенциала на днище при протекании тока в гальванической паре днище-протектор. Стационарный потенциал протектора имеет более отрицательное значение, чем потенциал металла днища. При замыкании цепи днище-протектор последний становится анодом, а днище-катодом. Ток, стекая с протектора, проходят через электролит (дренажную воду), входит в днище и прекращает или ограничивает действие коррозионных элементов на его поверхности, а, следовательно, и коррозионное разрушение днища.

2. Исходные данные при определении количества протекторов для защиты днища и нижнего пояса резервуара.

При определении количества протекторов для защиты днища и нижнего пояса резервуара необходимо иметь следующие исходные данные:

- удельное электрическое сопротивление дренажной воды (или суммарную концентрацию солей);
- площадь днища и нижнего пояса, контактирующих с дренажной водой;
- уровень дренажной воды;
- переходное сопротивление «днище-электролит»;
- радиус изолирующего экрана.

#### 3. Монтаж протекторной защиты на резервуарах.

- При монтаже выполняются следующие работы:
- подготовка протекторов к установке;
- подготовка штуцеров;
- изготовление и монтаж контрольно-измерительной панели;
- слив нефтепродукта из резервуара;
- установка протекторов;
- соединение протекторов через контрольно-измерительный кабель с резервуаром;
- закрытие нижнего люка.

Подготовка протекторов выполняется в специальном помещении или на площадке и состоит из следующих операций:

- подсоединение проводника; изолирование места контакта;
- нанесение изоляционного покрытия на всю нижнюю часть и часть боковой поверхности протектора;
- соединение протекторов в группы;
- изоляция места соединения проводников от протекторов с магистралью, выводимой через штуцер.

#### 4. Анतिकоррозийная защита наружной поверхности резервуаров.

Антикоррозийная защита наружной поверхности крыши и корпуса стальных резервуаров, оборудования, установленного на них, а также наземных участков трубопроводов всех назначений осуществляется антикоррозионными лакокрасочными покрытиями. Наружную поверхность днища стальных резервуаров, а также подземные участки трубопроводов различного назначения защищают противокоррозионными покрытиями и средствами электрохимической защиты (станциями катодной защиты и протек-торами). Внутреннюю поверхность резервуара изолируют лакокрасочными и комбинированными покрытиями, а поверхности днища и первого пояса также поляризуют с помощью протекторов.

Протекторная защита наружной поверхности днища резервуара осуществляется одиночными протекторами или групповыми протекторными установками