

РАЗРАБОТКА ДАТЧИКОВ, ПРИБОРОВ И МЕТОДОВ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА СТАЛЬНЫХ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Бархатов А.Ф. - магистрант, Хижняков В.И. - д.т.н., доцент
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск),
ООО "НПП "ЭлектроХимЗащита"

Цель работы Разработать датчики, прибор и методы оценки коррозионной активности грунтов на стадиях проектирования и эксплуатации магистральных трубопроводов для снижения аварийности по причине внешней электрохимической коррозии.

Актуальность Результаты расследования причин повреждаемости магистральных трубопроводов (МТ) показали, что наиболее значимым фактором, снижающим работоспособность труб, является коррозия. Более 70 % [1] инцидентов и аварий на МТ были обусловлены наличием недопустимых коррозионных дефектов. Проходы внутритрубных дефектоскопов также регистрируют до нескольких тысяч коррозионных повреждений различной глубины проникновения. Именно объемы коррозионной повреждаемости определяют необходимость проведения широкомасштабных ремонтов трубопроводов с привлечением значительных капитальных вложений на их осуществление.

К одним из наиболее значимых факторов, создающих условия и влияющих на весь процесс коррозии, являются грунты (или почвы), с которыми функционально взаимодействует стальной трубопровод. При подземной коррозии металла общие кинетические закономерности его растворения определяются исключительно свойствами грунта и его коррозионной активностью (анионным составом, концентрацией, pH, влажностью и т.д.).

В настоящий момент коррозионную активность грунтов оценивают по величине удельного электрического сопротивления грунтов в соответствии с ГОСТ Р 51164-98 и ГОСТ 9.602-2005 [2, 3], но гетерогенную коррозионную систему невозможно оценить по величине одного параметра, для этого нужна целая совокупность параметров, которая позволит комплексно рассмотреть процесс электрохимической коррозии и технически грамотно предложить метод борьбы с ней (выбрать поляризационный потенциал катодной защиты, тип изоляционного покрытия и т.д.). На сегодняшний день не существует

методики оценки коррозионной активности грунтов по количественному вкладу каждого из факторов, например, таких как влажность, кислотность, плотность предельного тока по кислороду, количественного содержания ионов и веществ, способствующих развитию коррозионных процессов (хлорид, кислород, трехвалентного железа и др.), тип грунта, уровень грунтовых вод, влагосодержание и т.д. Помимо отсутствия методики, не существует мобильных приборов для оценки основных параметров, способствующих развитию коррозионных процессов в трассовых условиях.

Таким образом, разработка методики комплексной оценки коррозионной активности грунтов по параметрам, влияющим на процесс внешней коррозии МТ и мобильного прибора для определения (хлоридов, кислорода, трехвалентного железа, сульфидов, pH, и др.) является актуальной и важной проблемой в обеспечении экологической безопасности эксплуатации МТ для транспорта нефти и газа.

Научная новизна Известен в настоящий момент метод хроноамперометрии для определения концентрации примеси в растворе (C^0) при известном коэффициенте диффузии (D) или определения величины коэффициента диффузии при известной концентрации примеси. Этот способ оправдан только в том случае, если полезный сигнал много больше остаточного тока и шумов ячейки. В действительности измеряемый ток содержит наряду с полезным сигналом ряд помех и шумов:

$$I(t) = i(t) + I(0) + I(t) + I(\omega t) \dots, \quad (1)$$

где $I(t)$ – измеряемый ток, $i(t)$ – ток полезного нестационарного сигнала, $I(0)$ – постоянная составляющая остаточного тока, $I(t)$ – медленно меняющаяся составляющая (дрейфовая) остаточного тока, $I(\omega t)$ – частотная составляющая остаточного тока.

Указанный способ применим только для относительно больших концентраций в растворе, так как с увеличением времени изме-

РАЗРАБОТКА ДАТЧИКОВ, ПРИБОРОВ И МЕТОДОВ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА СТАЛЬНЫХ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

рения растут ошибки, связанные с остаточным током.

Основной задачей, решаемой предлагаемым изобретением, является расширение области применения, повышение производительности, чувствительности и достоверности электрохимических методов анализа, за счет увеличения периодов наблюдения за измеряемым сигналом и одновременной фильтрацией помех, и возможности исключения метода добавок. Кроме того, при реализации данного решения исключается вопрос о форме и величине единичного (стандартного) сигнала.

Данная задача решается тем, что на электрохимическую ячейку, содержащую электроды и электролит с определяемой примесью, например, в методах хроноамперометрии, вольтамперометрии и кулонометрии (при заданном потенциале) накладывается потенциал и измеряется ток или количество электричества, проходящего через ячейку, которые преобразуются сначала в величины пропорциональные напряжению. В методах, например, хронопотнциометрии или кулонометрии (при заданном токе) пропускается заданный ток и измеряется, потенциал электрода. Затем измеренные величины напряжения, или потенциала электрода, преобразуются дробным интегрированием в постоянную величину пропорциональную определяемой концентрации с коэффициентом пропорциональности равным $(zFSD)^{0,5}$ (z – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции, D – коэффициент диффузии определяемой примеси, F – число Фарадея, S – поверхность электрода, определяемая до опыта) на различных периодах наблюдения за сигналом. Периоды наблюдения (число точек измерения) выбираются от минимального, например, 0,01 до 0,05 с определяемого возможностями электронной аппаратуры (быстродействием измерительной системы), до максимального, которое определяется выходом на стационарный режим (25...50 с). Число периодов наблюдения за полезным сигналом устанавливается по минимальной дисперсии величин его измерения при разных периодах наблюдения. Например, для не зашумленных сигналов это число может быть равным единице. При этом на разных периодах наблюдения измеряется постоянная величина (сигнал) и изменяющаяся помеха, которая детектируется, например, экстраполяцией на ось концентраций, а полезный постоянный сигнал после деления на

величину $(zFSD)^{0,5}$ регистрируется в виде концентрации.

Предлагаемое решение расширяет область применения, повышает производительность, чувствительность и достоверность результатов электрохимических методов анализа за счет дробного интегрирования измеряемого сигнала, которое сводит измеряемый полезный нестационарный сигнал к постоянной величине, а помехи электрохимической ячейки, отличные по своей природе от измеряемого полезного сигнала, к минимуму. Расширение области применения электрохимических методов анализа решается за счет того, что исключение метода добавок позволяет анализировать среды и объекты, в которые стандартные добавки вводить невозможно. Производительность повышается за счет уменьшения времени измерения сигнала, так как время не стационарности не превышает 30...60 с и отсутствия повторных измерений со стандартными добавками. Кроме того с уменьшением времени измерения доля нестационарной составляющей полезного сигнала в суммарном сигнале возрастает, что приводит не только к увеличению производительности, но повышению чувствительности и достоверности методов.

Кафедрой Транспорта и хранения нефти и газа Национального исследовательского Томского политехнического университета совместно с ООО «НПП ЭлектроХимЗащита» (г.Томск) был разработан анализатор для оценки коррозионной активности грунтов. Электрохимический анализатор (рисунок 1) содержит блок формирования поляризующего воздействия (потенциала или тока) 1, выход которого подключен к электрохимической ячейке 2 с электродами (рисунок 2), индикаторный электрод 3 которой соединен механически с устройством перемешивания раствора (вибратором или электромотором) 4 и электрически с входом измерительной схемы 5, выход и управляющий вход которой подключены соответственно к входу и первому выходу блока управления и вывода данных 6, второй выход которого соединен с входом устройства перемешивания раствора электрохимической ячейки 4, а третий выход с входом блока формирования поляризующего воздействия 1, устройство дезактивации 7 мешающих анализу веществ, связанное, по меньшей мере, с одной электрохимической ячейкой, и образующее с ней единый блок электрохимического датчика 8, подключенный к четвертому выходу блока управления и вывода данных 6.

Блок управления и вывода данных 6 содержит персональный компьютер 9, подключенный через интерфейс 10 к микроконтроллеру 11, связанному с общей шиной обмена данными с ЦАП 12 и АЦП 13, и пускорегулирующее устройство 14, вход которого соединен с первым выходом микроконтроллера 11, а второй выход микроконтроллера 11 является первым выходом блока управления и вывода данных 6, третий выход микроконтроллера является вторым выходом блока управления и вывода данных 6, выход ЦАП 12 является третьим выходом блока управления и вывода данных 6, а вход АЦП является входом блока управления и вывода данных 6.



Рисунок 1 – Электрохимический анализатор «Коррозиметр»



Рисунок 2 – Наконечник мобильного зонда с электродами (датчиками)

Цель осуществляется следующим образом: измеряемый потенциал или напряжение пропорциональное току или производной от количества электричества поступает на активный преобразователь, содержащий интегратор дробного порядка, цепь задержки, и пороговое устройство, после чего формируется ряд величин, пропорциональных определяемой концентрации, которые после фильтрации и деления на постоянную величину ($zFSD^{0,5}$) поступают на регистрирующее устройство.

Таким образом, разработанный анализатор позволяет оценивать концентрацию ионов и веществ в грунте, способствующих развитию электрохимической коррозии.

Основные результаты Экспериментальные исследования по апробации нового способа определения концентрации проводились на фоне 0,05 М HCl с различным содержанием железа (+3) в растворе от 0,02 до 2,5 мг/литр. Рабочий электрод-

стеклографитовый электрод, модифицированный золотом с поверхностью 0,9 см². Электрод сравнения нормальный хлорсеребряный электрод. Процесс электролиза трехвалентного железа проводили при потенциале +0,25 В относительно нормального хлорсеребряного электрода. Параллельно (в одном и том же растворе, на тех же самых электродах) снимались зависимости «ток–время» и «концентрация-число периодов интегрирования». Максимальное время измерения составляло 25 с. Время задержки (срабатывания потенциостата) составляло 0,05 с. Число интервалов измерения равнялось 8. Величины интервалов наблюдения (интегрирования) составляли 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 6,0, 10,0, 15,0, 20,0 с. С уменьшением концентрации полезный сигнал вместе с остаточным током вырождается в достаточно хаотичную кривую. В тоже время, после преобразования и дробного интегрирования искомая концентрация находится достаточно уверенно.

Для исследования возможности устранения случайной составляющей (фильтрации) эксперимент проводили в тех же условиях, что и в примере 1, но без добавок железа. Снимали две последовательные вольтамперные кривые и регистрировали разность между ними, при этом постоянные составляющие частично вычитались, а случайные складывались.

Установлено, что дробное интегрирование позволяет уменьшить не только случайную составляющую, но и постоянную до уровня ошибки порядка 0,005 мг/литр, которая уже не является устранимой.

Разработана методика оценки коррозионной активности грунтов по сумме баллов. Суть заключается в том, что при проведении инженерно-геологических изысканий с помощью разработанного электрохимического анализатора «Коррозиметр» оцениваются режимы катодной защиты, концентрация ионов и веществ, способствующих коррозии, а также тип грунта, влагосодержание и т.д. Каждому фактору присваивается свой балл, то есть оценивается удельный вес или вклад каждого параметра в развитие процессов внешней электрохимической коррозии МТ. В конце баллы складываются, и определяется тип грунта по коррозионной активности, величина поляризационного потенциала подаваемого от станции катодной защиты. Поскольку разработанная методика бальной оценки очень объемная, то в таблице 1 представлена только ее часть, а в таблице 2

РАЗРАБОТКА ДАТЧИКОВ, ПРИБОРОВ И МЕТОДОВ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА СТАЛЬНЫХ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

представлена конечная таблица позволяющая назначить тип грунта и поляризационный потенциал катодной защиты по сумме баллов исследуемого грунта.

Таблица 1 – Параметры для оценки коррозионной активности грунтов по сумме баллов

Параметр	Баллы
<i>Удельное электрическое сопротивление грунта, Ом*м</i>	
>100	0
100...50	-0,5
50...23	-1
23...10	-1,5
<10	-2
<i>Режим катодной защиты</i>	
$j_{к.з} / j_{O_2} > 20$	+2
$3 < j_{к.з} / j_{O_2} < 8$	0
$j_{к.з} < j_{O_2}$	-2
<i>Значение pH</i>	
≥ 7	0
< 7	-1,5
Примечание: $j_{к.з}$ (плотность тока катодной защиты); j_{O_2} (плотность предельного тока по кислороду).	

Таблица 2 – Бальная оценка коррозионной активности грунтов и значения защитный поляризационных потенциалов

Сумма баллов	>12	10-12	10-8	8-6	6<
Коррозионная активность	ОСКА	СКА А	КА А	СКА А	НКА А
Потенциал (В)	-1,3 - 1,5	- 1,15	- 1,1	- 0,95	- 0,85
Примечание: НКА – не коррозионно-активный; СКА – слабо коррозионно-активный; КА – коррозионно-активный; СКА – сильно коррозионно-активный; ОСКА – очень сильно коррозионно-активный.					

Практическая значимость Разработана методика определения коррозионной активности грунта, основанная на разделении измеряемых величин тока или потенциала на временную, стационарную и случайную составляющие, что позволяет с высокой точностью, и оперативностью определять удельное сопротивление грунта, pH, количественное содержание веществ и ионов (хлорид, кислород, трехвалентное железо и др.), способствующих развитию электрохимической коррозии.

Разработан электрохимический анализатор, который состоит из прибора «Коррозиметр», мобильного зонда, и персонального компьютера. Анализатор обладает такими положительными качествами как экспрессность и мобильность, и может проводить химический анализ грунта в течение 30 мин, до настоящего момента не существовало прибора способного проводить подобные анализы в столь короткий срок с такой высокой точностью. Анализатор апробирован в лабораторных условиях.

Впервые в практике коррозионного мониторинга разработана методика оценки коррозионной активности грунтов по сумме баллов, которая позволит учитывать количественный вклад различных факторов в развитие процесса электрохимической коррозии МТ, и даст возможность рассмотреть процесс коррозии как гетерогенную систему. По полученной сумме баллов определяется значение поляризационного потенциала подаваемого от станции катодной защиты к МТ и тип грунта в соответствии с коррозионной активностью грунтов (по сумме баллов).

Экономическая эффективность Для оценки экономического эффекта примем, что использование электрохимического анализатора и разработанной методики бальной оценки коррозионной активности грунтов в трассовых условиях позволит предотвратить одну вырезку дефектного участка трубопровода подверженного электрохимической коррозии за весь период эксплуатации МТ.

ООО «Газпром трансгаз Томск» проводит вырезки потенциально опасных участков по причине развития недопустимых для дальнейшей эксплуатации МТ коррозионных дефектов, что приводит к потерям, связанными с *коммерческими убытками*, а именно с простоем трубопровода, убыткам от потерь транспортируемого продукта (страхование газа на ремонтируемом участке), *эксплуатационные затраты* на устранение дефектов (затраты на материалы, затраты на оплату труда, отчисления на социальные нужды, амортизация). Суммарные затраты на проведение одной вырезки дефектного участка МТ составляют 8,2 млн р. Экономический эффект от применения анализатора и разработанной методики оценки коррозионной активности грунтов будет составлять более 8,2 млн р в ценах 2011 г.

План коммерциализации Планируется несколько вариантов коммерциализации разработанного анализатора и методики: *первый вариант* это – продажа анализатора «Корро-

зиметр» и методики оценки коррозионной активности грунтов для прогнозирования развития электрохимической коррозии. Ориентировочная стоимость прибора и методики составит порядка 90 тыс р, в настоящий момент у разработанного анализатора нет аналогов. Предполагаемые потребители: дочерние предприятия ОАО «Газпром» и ОАО «АК «Транснефть», а также диагностические компании (ОАО ЦТД «Диаскан», ОАО НПЦ «Сибнефтегаздиагностика»); *второй вариант* это – создание на базе ООО «НПП «ЭлектроХимЗащита» сервисной компании, которая будет заниматься обследованием будущих трасс МТ при выполнении инженерно-геологических изысканий для оценки коррозионной активности грунтов; *третий вариант* это – продажа анализатора и методики для выполнения инженерно-геологических изысканий, например, в ООО «Томскнефтерпроект» и ОАО «ТомскНИПИнефть».

Самостоятельность проведенных исследований и разработок Автором был проведен сбор фактического материала, анализ данных по аварийным разрушениям по причине высокой коррозионной активности грунтов на трассах МТ. Бархатов А.Ф. является сотрудником ООО «НПП «ЭлектроХимЗащита» и работает в должности техника в

лаборатории электроанализа и коррозионного мониторинга. Автор принимал непосредственное участие: в лабораторных исследованиях, при разработке анализатора «Коррозиметр», разработал новую методику оценки коррозионной активности грунтов по сумме баллов, рассчитал экономическую эффективность внедрения нового анализатора и методики в ООО «Газпром трансгаз Томск». Бархатов А.Ф. является лауреатом премии Государственной Думы (за разработку новых методов и приборов коррозионного мониторинга стальных магистральных трубопроводов для транспорта нефти и газа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплинский Ю.А., Воронин В.Н., Мамаев Н.И. Исследование коррозионной активности грунтов на участках прокладки подземных газопроводов // Практика противокоррозионной защиты . – 2009. – № 1. – С. 41–47.
2. ГОСТ Р 51164-98 Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. М.: Изд-во стандартов, 1998.
3. ГОСТ 9.602-2005 Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. М.: Изд-во стандартов, 2005.