

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»**

На правах рукописи

Раденков Тимофей Александрович

**КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ГРУНТА В МОБИЛЬНОМ
КОРРОЗИОННОМ МОНИТОРИНГЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ
ТРУБОПРОВОДОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЮ pH**

Специальность 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды
веществ, материалов и изделий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н. С. В. Романенко

Томск – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Коррозия.....	11
1.2. Электрохимические процессы	13
1.2.1. Локальные элементы коррозии.....	13
1.2.2. Типы элементов.....	15
1.3. Защита от коррозии.....	16
1.3.1. Пассивные методы защиты.....	17
1.3.2. Электрохимическая защита	19
1.3.3. Катодная защита.....	20
1.4. Коррозионная активность грунта	23
1.5. Почвы. Структура и свойства	24
1.5.1. Механический состав почвы.....	26
1.6. pH (водородный показатель).....	29
1.7. Основные методы определения pH	29
1.8. Индикаторные электроды.....	31
1.8.1. Стекланный электрод	31
1.8.2. Хингидронный электрод	32
1.8.3. Сурьмяный электрод.....	34
1.9. Коррозионный мониторинг.....	35
1.9.1. Контролируемые параметры мониторинга	36
1.9.2. Мобильный коррозионный мониторинг	36
1.9.3. Средства мобильного коррозионного мониторинга	37
1.10. Потенциал-pH диаграммы.....	40
1.11. Выводы по разделу.....	42
Глава 2. Разработка потенциометрического датчика для определения pH почв	44

2.1. Методика выполнения потенциометрического эксперимента.....	44
2.2. Общие требования к рН-датчикам	46
2.2.1. Исследование зависимости рН от почвенного горизонта	47
2.2.2. Исследование зависимости рН от точки отбора пробы почвы	48
2.2.3. Выбор датчика.....	51
2.3. Модификация хингидронного электрода полимерным композитом	54
2.3.1. Изучение возможности расширения измеряемого диапазона рН.....	56
2.4. Разработка композитного электрода на основе полимерной матрицы.....	58
2.4. Модификация сурьмяного электрода полимерным композитом.....	65
2.4.1. Попытка создания композитного сурьмяного датчика.....	67
2.4.2. Модификация сурьмяного электрода созданием оловянно-сурьмяного сплава	68
Глава 3. Разработка дифференциальной схемы для определения рН различных сред	74
3.1. Разработка схемы	74
3.2. Выбор электрода сравнения.....	79
3.3. Аппробация SbSn датчика.....	81
Глава 4. Разработка методики определения рН в грунтах.....	86
4.1. Исследование зависимости рН почвы от длительности экстракции	86
4.2. Исследование зависимости рН от количества воды в почвенной суспензии	87
Заключение	92
Список использованных источников	93
Приложение 1 Акт внедрения результатов диссертационной работы	105

Введение

Актуальность темы. В настоящее время широко используется способ транспортировки жидких, твёрдых и газообразных видов продукции трубопроводным транспортом. В 1863 году русский учёный Д. И. Менделеев предложил и убедительно аргументировал идею использования трубопровода для перекачки нефти и нефтепродуктов. Эксплуатация трубопроводов различного назначения сопряжена с коррозией материала труб. Магистральные трубопроводы (далее МТ), обладающие наибольшей протяжённостью подвержены возникновению аварийных ситуаций, связанных с коррозией, которая является одной из основных причин их разгерметизации.

Использование активных и пассивных методов защиты, позволяет сократить потери металла трубопровода. Для предотвращения аварийных ситуаций и увеличения ресурса материала труб широко применяется электрохимическая защита. В свою очередь, коррозионный мониторинг обеспечивает контроль ресурса трубопровода и позволяет эффективно регулировать параметры электрохимической защиты. Большим преимуществом обладают измерительные устройства, способные проводить определение параметров коррозионной активности грунта непосредственно на месте, в полевых условиях. Контроль значения водородного показателя (рН) позволяет прогнозировать возможные химические реакции на поверхности материала трубопровода.

Контроль рН грунта потенциометрическим методом в настоящее время является оптимальным для задач коррозионного мониторинга. Основными преимуществами относительно прочих методов являются скорость и удобство проведения измерений. Отдельным положительным фактором является низкая погрешность, которая для большинства решаемых задач зачастую избыточна.

В настоящее время на рынке представлен широкий спектр оборудования для потенциометрического определения рН грунта. При этом, проведение измерений «в поле» (*at site*) требует от электродной системы рН-метра улучшенных прочностных характеристик и устойчивости к износу. Большинство

современных решений в данной области не отвечают данному требованию. Актуальной задачей при создании рН-метров для мобильного коррозионного мониторинга является разработка электродных систем, инвариантных к изменениям неинформативных параметров, устойчивых к механическим воздействиям и не требующих специфических условий при транспортировке, хранении и подготовке к работе.

Рекомендованный в ГОСТ 26423-85 для контроля рН почв стеклянный электрод пригоден для проведения измерений в лабораторных условиях, но обладает рядом недостатков, ограничивающих его применение в полевых условиях:

- хрупкость;
- низкая помехозащищённость;
- необходимость соблюдения специальных условий перевозки и подготовки к работе;
- долгое время установки потенциала (около 3-х минут).

Необходима разработка датчика, способного производить контроль непосредственно на месте пробоотбора. Также, одной из наиболее приоритетных задач в области измерения рН грунтов является разработка рН датчиков не требующих предварительной калибровки.

Отдельное внимание при контроле состояния трубопровода уделяется методике проведения измерений. На текущий момент в коррозионном мониторинге применяется методика пробоотбора и последующего анализа почвы в лабораторных условиях согласно ГОСТ 29269-91 в соответствии с СТО Газпром 9.4-023-2013. Процесс транспортировки, подготовки почвенной пробы и непосредственно проведение анализа в лаборатории занимает продолжительное время и не отвечает требованиям, предъявляемым к измерительным средствам для мобильного коррозионного мониторинга магистральных трубопроводов.

Целью диссертационной работы является разработка рН чувствительного датчика и методики контроля рН в мобильном коррозионном мониторинге магистральных трубопроводов.

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

1. Анализ существующих методов и средств контроля рН грунта применительно к коррозионному мониторингу.
2. Разработка датчика для контроля рН грунта в мобильном коррозионном мониторинге.
3. Разработка дифференциальной измерительной схемы с использованием внутреннего стандарта для упрощения процедуры подготовки датчика к работе.
4. Создание опытного образца датчика, определение его метрологических характеристик.
5. Разработка методики контроля рН грунта для задач мобильного коррозионного мониторинга.

Объектом исследования является состояние грунта, прилегающего к магистральным трубопроводам (МТ).

Предметом исследования является методика и средство контроля рН почв в районе МТ.

Методы исследования:

В работе использованы теоретические и экспериментальные **методы исследования**, основанные на электрохимическом анализе природных объектов, пробоотборе, физическом моделировании, проведении экспериментов. Большая часть исследований проведена в лабораториях кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ИНК ТПУ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработаны твердотельные датчики для контроля рН природных объектов на основе хингидронного и сурьмяного электродов, совместимые со стандартным потенциометрическим оборудованием.
2. Разработана дифференциальная схема измерительного датчика, позволяющая упростить подготовку оборудования к работе, исключая

необходимость периодической калибровки датчика по серии буферных растворов.

3. Предложена методика контроля рН грунтов при проведении мобильного коррозионного мониторинга, исключая необходимость проведения пробоотбора и учитывающая неоднородность грунта, связанную с нарушением почвенных горизонтов по глубине залегания трубопровода.

Исходя из результатов работы, автором были сформулированы **основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. рН-чувствительный датчик на основе оловянно-сурьмяного сплава позволяет проводить контроль рН почвы непосредственно на необходимом участке трубопровода at-site с относительной погрешностью $\pm 4\%$.
2. Благодаря использованию в качестве электролита электрода сравнения буферного раствора с известным значением рН, разработанная дифференциальная схема для контроля рН грунта позволяет избежать проведения ежедневной калибровки потенциала по серии буферных растворов.
3. Разработанная методика контроля рН почв при проведении мобильного коррозионного мониторинга позволяет получить усреднённое и пограничные значения рН в районе залегания трубопровода. Методика характеризует коррозионную активность почвы, учитывая разброс значения рН в зависимости от глубины и точки проведения измерения. Получаемые значения рН грунта могут быть использованы при оптимизации электрохимической защиты трубопровода.

Практическая значимость работы:

Разработанный твердотельный датчик для контроля рН почв может быть использован в составе комплекса для проведения мобильного коррозионного мониторинга трубопроводов в условиях отсутствия необходимости проведения процедуры пробоотбора.

Применение дифференциальной измерительной системы с использованием внутреннего стандарта позволяет упростить процедуру проведения периодической калибровки датчика в полевых условиях.

Контроль рН грунта, реализованный в соответствии с разработанной методикой и применением предлагаемого твердотельного датчика в составе мобильного измерительного комплекса для проведения коррозионного мониторинга, позволяет проводить корректировку параметров электрохимической защиты непосредственно на месте.

Апробация результатов. Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах:

- XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке».
- XVII Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность».
- II Всероссийской научно-практической конференции «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» (работа отмечена дипломом II степени).
- XVI международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр».
- II Всероссийской научно-практической конференции школьников, студентов, аспирантов и молодых ученых «Исследования молодых – регионам» (работа отмечена дипломом I степени).
- X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».
- Научных семинарах кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ИНК ТПУ.

Публикации и интеллектуальная собственность.

По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 6 рецензируемых статей в центральной печати (1 из списка рекомендованных ВАК, 2 статьи, индексируемые в SCOPUS, 1 патент на полезную модель).

Личный вклад автора заключается в:

- Разработке твердотельного датчика для контроля рН грунта, обладающего требуемой погрешностью измерений в целях мобильного коррозионного мониторинга.
- Разработке дифференциальной схемы измерения, позволяющей упростить процедуру подготовки датчика к работе.
- Разработке методики контроля рН почв при проведении мобильного коррозионного мониторинга, позволяющей получить данные о значениях рН грунта в районе залегания трубопровода с целью корректировки параметров электрохимической защиты.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка источников, включающего 110 библиографических ссылок, приложения. Текст диссертации изложен на 105 страницах, 19 таблицах и иллюстрирован 27 рисунками.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведен личный вклад автора и описана структура диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор текущих методов защиты магистральных трубопроводов от коррозии и текущей системы коррозионного мониторинга трубопроводов. Далее, в разделе отмечена необходимость контроля значения рН грунта в районе залегания трубопровода. В заключение первой главы описана проблема поиска опорного электрода сравнения.

Во второй главе описывается разработка потенциометрического датчика для контроля рН грунта. Отдельное внимание уделено общей схеме потенциометрического рН датчика. Используются материалы патента на полезную модель. В разделе описывается разработка твердотельных датчиков на основе хингидронного и сурьмяного электродов. Представлены результаты измерений, проведённых разработанными датчиками.

Третья глава посвящена разработке дифференциальной схемы измерения рН датчика. Подробно описана сама схема и принцип её работы. Приведены данные о результатах применения данной схемы в составе твердотельного датчика на основе сурьмяно-оловянного сплава. Представлены метрологические характеристики датчика.

Четвертая глава посвящена разработке методики контроля рН в грунтах. Описаны условия проведения контроля рН при мобильном коррозионном мониторинге. Дано обоснование требуемой точности проведения измерения рН грунта. Представлена методика контроля рН грунта для мобильного коррозионного мониторинга.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Коррозия

Основная масса углеводородов транспортируется от места добычи и переработки к месту потребления с помощью магистральных трубопроводов. Изготовление трубопровода производится при соблюдении жестких требований, регламентирующих качество материала, поверхности, точности размера труб, качество сварных швов. Повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах обладают трубы из неметаллических материалов или алюминия, но по совокупности характеристик имеют ограниченное применение. В настоящее время сталь является основным материалом для изготовления магистральных газопроводов и нефтепроводов. Наибольшее распространение получили спокойные и полуспокойные углеродистые и легированные марки стали [1]. Одной из наиболее распространенных причин возникновения аварийных ситуаций при эксплуатации трубопровода является коррозия.

Ежегодные коррозионные потери металлов в Российской Федерации составляют до 12% от общего металлофонда, что соответствует утрате 30% ежегодно производимого металла [2]. Кроме существенных, связанных с коррозией прямых потерь, существуют еще большие косвенные потери. К ним относятся расходы, обусловленные потерей мощности металлического оборудования, его вынужденными простоями из-за аварий, а также расходы на ликвидацию последствий аварий, часто носящих характер экологических катастроф.

На практике, пришедшее в негодность вследствие коррозионных разрушений металлическое изделие отправляют на вторичную переработку. Таким образом, общие потери включают в себя безвозвратные потери металла, перешедшего в продукты коррозии, необходимость изготовления новых металлических изделий и прочие косвенные потери. По статистическим данным безвозвратные потери составляют 8–12% от первоначальной массы металла. При этом, учитывая объемы производства, стоимость самого металла существенно

ниже стоимости изготовления металлических конструкций. Косвенными потерями называют расходы, связанные потерей готовой продукции, а также с отказом в работе металлического оборудования, с его простоями и ремонтно-профилактическими работами [3].

Коррозия это самопроизвольное разрушение металлов в результате химической или электрохимической реакции. Истирание, эрозия, износ являются физическими причинами разрушения материалов и конструкций и не являются коррозией. Термин коррозия происходит от латинского «corrodo» – «грызу» (позднелатинское «corrosio» означает «разъедание»).

Рассматривая терминологию, описывающую коррозионные процессы выделяют коррозионную стойкость, как способность сопротивляться воздействию среды, иначе – химическое сопротивление металла. Коррозионная среда – объекты и условия, в которых протекает процесс коррозии, и соответственно, металл, подвергающийся действию коррозии называют корродирующим металлом. Коррозия изменяет физико-химические свойства металлов, что ухудшает функциональные характеристики материалов и изделий.

При коррозии возможно частичное или полное разрушение металла. При взаимодействии металла и коррозионной среды образуются химические соединения, называемые продуктами коррозии. Продукты коррозии могут локализоваться на поверхности металла в различных формах: в виде ржавчины, оксидных пленок или окалины. Существенным критерием степени коррозии является степень адгезии продуктов коррозии с поверхностью металла. Например, в случае, когда на поверхности железных сплавов ржавчина образует рыхлый слой, процесс коррозии может распространиться далеко в глубь металла, что провоцирует образование сквозных язв и свищей. Напротив, при окислении алюминия на поверхности образуется плотная сплошная пленка оксидов, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

Коррозия является физико-химическим процессом и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Согласно основным понятиям, терминам и определениям в

области коррозии, стандартизированным в ГОСТ 5272-68, разделяют внешние и внутренние факторы коррозии. Внешние факторы определяют влияние состава коррозионной среды и условия протекания коррозии (давление, температура и т.д.). Внутренние факторы, такие как состав, структура и пр., описывают влияние на вид и скорость коррозии природы металла.

Коррозионные процессы различаются по виду коррозионной среды и условиям протекания процесса; по механизму взаимодействия металлов с внешней средой; по характеру коррозионных разрушений; по видам дополнительных воздействий на металл в результате взаимодействия с коррозионной средой [4–13].

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

Химическая коррозия — это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором происходит одновременное окисление металла и восстановление окислительного компонента среды в одной итерации. Продукты коррозии, в данном случае, не разделены в пространстве.

Электрохимическая коррозия — это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, представляющей собой, с точки зрения химического взаимодействия, электролит, при котором окисление атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды могут протекать в несколько этапов и независимо друг от друга. Скорость протекания реакции зависит от электродного потенциала на границе металл/среда.

1.2 Электрохимические процессы

1.2.1. Локальные элементы коррозии

На поверхности любого металла существуют области с вкраплениями примесей, которые представляет собой совокупность электродов, замкнутых между собой через основной металл (Рис. 1).

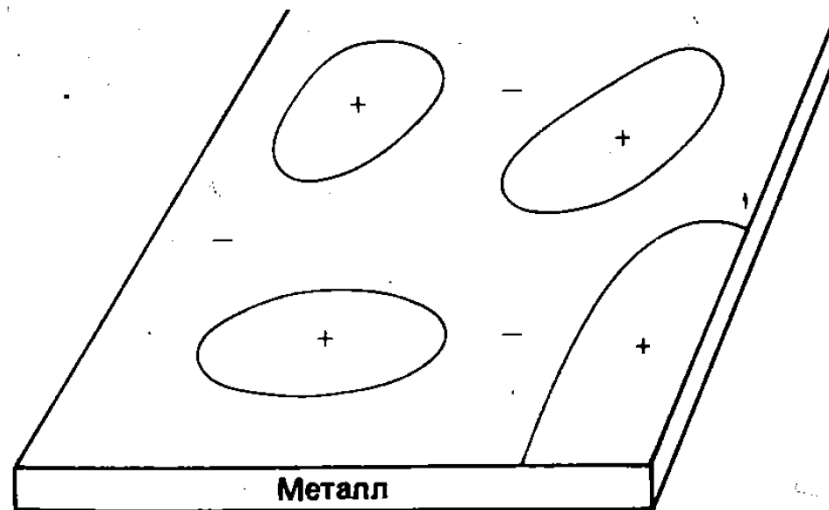


Рис. 1. Схематическое изображение расположения локальных элементов на поверхности металла.

При условии сухости поверхности металла затруднено возникновение локальных токов и процесса коррозии. Но при наличии контакта металла с водой или водными растворами между локальными элементами возникает разность потенциалов, что сопровождается химическим превращением металла в продукты коррозии. Иначе, локальные токи могут вносить вклад в коррозию металлов при условии наличия контакта с растворами электролитов.

Существует способ повышения коррозионной стойкости металла с помощью уменьшения примесей в металле, играющих роль локальных элементов. Известно, что высокочистые металлы на примере алюминия или магния более устойчивы к коррозионному воздействию агрессивных сред, таких как морская вода, или кислоты. Также, показателен пример различной растворимости цинка в соляной кислоте в зависимости от марки металла и степени чистоты. У истоков электрохимической теории располагалось положение о принципиальном отсутствии коррозии чистых металлов. Впоследствии, были получены данные, доказывающие возникновение локальных элементов на поверхности металла при изменении температуры или других параметров среды.

Представляет интерес пример железных или стальных изделий, поверхность которых покрыта пористым слоем ржавчины.

Например, на поверхности железа или стали, покрытой пористым слоем ржавчины (оксиды железа), в аэрированной воде, положительными электродами являются участки ржавчины, находящиеся в контакте с кислородом, а отрицательными — участки поверхности железа в порах оксидного слоя. Таким образом, положительные и отрицательные электродные участки в ходе процесса коррозии перемещаются по поверхности металла и периодически меняются местами [14–16].

Таким образом, выявляется возможность коррозии высокочистого железа практически с той же скоростью, что и у железа технических марок, при условии протекания процесса в воде, насыщенной кислородом. Характерно, что если коррозионной средой являются кислоты, скорость деградации различается, так как в этом случае наличие примесей в металле подразумевает работу механизма коррозии по механизму электродов локальных элементов.

1.2.2. Типы элементов

Основными типами элементов, присутствующих при возникновении коррозионных процессов в трубопроводах являются дифференциальная аэрация и элементы с разносторонними электродами.

1. Дифференциальная аэрация.

Данным явлением объясняется язвенное разрушение под слоем ржавчины (Рис. 2). Доступ кислорода к участкам металла, покрытым ржавчиной или другими твердыми продуктами коррозии, затруднен по сравнению с участками, покрытыми тонкими пленками или свободными от них.

Дифференциальная аэрация часто является причиной язвенной или щелевой коррозии нержавеющей стали, алюминия, никеля и других пассивных металлов в водных средах, например, в морской воде.

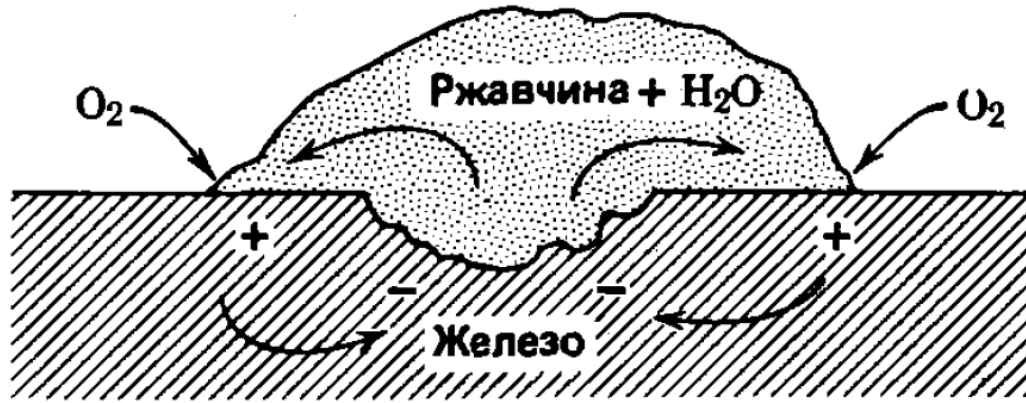


Рис. 2. Элемент дифференциальной аэрации на железе со ржавчиной.

2. Элемент с разнородными электродами.

Металл, имеющий электропроводящие включения на поверхности, медная труба, соединенная с железной трубой, бронзовые элементы, контактирующие со стальным корпусом трубопровода — примеры коррозионных элементов с разнородными электродами. К этому типу элементов относятся также нагартованный металл в контакте с таким же отожженным металлом, граница зерна металла в контакте с самим зерном, монокристалл металла определенной ориентации в контакте с монокристаллом другой ориентации. Различные грани кристаллов металла имеют изначально разные потенциалы и, следовательно, разную склонность к коррозии; при контакте металла с коррозионной средой наблюдается тенденция к выравниванию потенциалов [17–20]. Это происходит вследствие преимущественного растворения коррозионно активных граней, на поверхности остаются менее коррозионно активные грани, которые в дальнейшем и определяют кинетику растворения. Коррозионная стойкость граней кристалла зависит как от их ориентации, так и от состава среды.

1.3. Защита от коррозии

В настоящее время существует широкий спектр методов защиты от коррозии [21–33]. Рассмотрим наиболее значимые с точки зрения коррозионного мониторинга.

1.3.1. Пассивные методы защиты

Наиболее распространённым методом защиты является нанесение на поверхность металла вещества с высокой химической инертностью и диэлектрическими свойствами относительно защищаемого металла и окружающей среды. Большое распространение получили различные пластмассы, лакокрасочные материалы, мастики, и пр. Будучи жидкими в момент нанесения, описанными материалами покрывается поверхность трубопровода, в результате чего образуется твёрдая плёнка, обладающая хорошей адгезией с поверхностью металла и достаточными прочностными характеристиками.

Использование покрытий является наиболее распространённым методом защиты металлических объектов. Также, широко распространён метод защиты малостойкого металла (например, углеродистых сталей) нанесением тонкого слоя более коррозионностойкого металла в данных условиях. Примерами является хромирование, цинкование, никелирование стальных изделий [24,25].

Широко используется пассивный метод защиты основанный на изоляции защищаемого объекта. Существуют специальные методы укладки, часто применяемые для защиты подземных сооружений на территории городов и промышленных площадок, например, коллекторную прокладку, при которой подземные трубопроводы размещают в специальных каналах. Изолирующий слой, в данном случае, обеспечивается наличием воздушного зазора между стенкой трубопровода и каналом.

Отдельное внимание уделяется химическим методам пассивной защиты. Существует практика обработки изделий специальными растворами, в результате чего на поверхности металла образуется слой малорастворимых солей металла. В качестве примера можно выделить фосфатирование, представляющее собой образование нерастворимых фосфатов на поверхности стальных изделий, или оксидирование, при котором на изделиях из алюминиевых сплавов образуется оксид алюминия.

Обработка поверхности металлических изделий растворами пассиваторов производится для перевода поверхностного слоя металла из активного состояния

в пассивное, при котором резко уменьшается переход ионов металла в раствор и тем самым снижается интенсивность коррозионного процесса (на газонефтепроводах не применяются).

Ещё одним способом защиты является использование труб из коррозионно-стойких материалов. В первую очередь, это использование труб из неметаллических материалов. Пластмассы, керамика, стекло, бетон, асбестоцемент обладают высокой химической стойкостью в агрессивных средах. В наиболее ответственных узлах используются трубы из титановых и алюминиевых сплавов.

В металл вводятся компоненты, повышающие его коррозионную стойкость в данных условиях, также возможно удаление вредных примесей, ускоряющих коррозию. Данный способ технологически удобен для применения на стадии изготовления металла, а также при механической и термической обработке металлических деталей. Во многих случаях легирование металла, относительно устойчивого к пассивации, металлом, легко пассивируемым в данной среде, приводит к образованию сплава, обладающего схожей (или практически такой же) пассивируемостью, что и легирующий металл. В производстве применяются многочисленные сплавы, обладающие коррозионной стойкостью, например, такие как нержавеющие стали, легированные хромом и никелем. Естественным ограничивающим фактором широкого применения данного способа является высокая стоимость производства нержавеющих металлов.

Ещё одним из основных методов защиты трубопроводов от коррозии является снижение агрессивности окружающей среды. Существует несколько методов, среди которых наибольшее распространение получил метод дезактивационной обработки агрессивной среды с помощью введения ингибиторов коррозии. Принцип действия ингибиторов заключается, преимущественно в адсорбции на поверхности металла молекул или ионов ингибитора, снижающих скорость коррозии. Также, к этому способу защиты относят удаление агрессивных компонентов из состава коррозионной среды.

Примерами служит деаэрация водных растворов, осушение воздуха и очистка его от примесей.

Существует явление биокоррозии металлов, основанное на деятельности микроорганизмов. Защита от биокоррозии основана на обработке коррозионной среды различными ядохимикатами, целью которого является снижение интенсивности размножения микроорганизмов в коррозионной среде.

Одним из наиболее трудозатратных, но эффективных методов пассивной защиты подземных сооружений и конструкций является обработка агрессивного грунта щелочами или кислотами с целью обеспечения его деаэрации, нейтрализации и гидрофобизации. Возможна частичная замена грунта на менее агрессивный, или использование специальной засыпки с целью защиты изоляции и металла от прямого воздействия среды.

1.3.2. Электрохимическая защита

Электрохимическая защита является наиболее распространённым методом защиты металлических материалов от коррозии, основанным на смещении потенциала металла до значений, при которых существенно снижается скорость растворения. Скорость электрохимической коррозии металла уменьшается при поляризации электрода от источника постоянного тока. Аналогичным образом добавочный электрод, являющийся анодом в корродирующей системе, находящийся в контакте с защищаемым металлом снижает скорость коррозии [34–36].

Электрохимическая защита разделяется на анодную и катодную, в зависимости от направления смещения потенциала металла.

Наиболее целесообразно применение электрохимической защиты в случае растворения конструкционного материала с высокой скоростью, что основано на значении естественного коррозионного потенциала $E_{\text{кор}}$, находящегося в области перепассивации E_1 или активного растворения E_2 .

Катодная защита основана на смещении потенциала в область значений, отрицательнее $E_{\text{кор}}$, что снижает скорость растворения металла. Например, если

потенциал свободной коррозии E_1 металла располагается в области активного растворения, то сдвиг потенциала в отрицательную сторону приводит к снижению скорости растворения. В случае, когда потенциал свободной коррозии E_2 металла находится в области перепассивации, сдвиг потенциала свободной коррозии в отрицательную сторону также снижает скорость растворения металла.

Механизм защиты в вышеописанных условиях различается тем, что в первом случае не изменяется характер растворения металла. Металл находится в активном состоянии, несмотря на снижение скорости его растворения. Во втором случае, металл медленнее растворяется по причине перехода металла из активного в пассивное состояние. Аналогично, анодная защита смещает потенциал защищаемой конструкции в область, положительнее $E_{кор}$. Это позволяет перевести металл из активного в пассивное состояние.

1.3.3. Катодная защита

Принципиально, катодная защита рекомендуется к применению в случаях, когда металл имеет протяженную область активного растворения, и не склонен к пассивации. Это узкая пассивная область с высокими значениями критического тока и потенциала пассивации. Осуществление катодной защиты возможно различными способами: снижением скорости катодной реакции (например, удалением воздуха из растворов, являющихся коррозионной средой); возможно применение поляризации от внешнего источника тока; созданием контакта с другим материалом, имеющим в рассматриваемых условиях более отрицательный потенциал свободной коррозии (протекторная защита) [37].

Катодную защиту с использованием поляризации от внешнего источника тока применяют для защиты оборудования из углеродистых, низко и высоколегированных и высокохромистых сталей и прочих металлов и сплавов. Нанесение защитных покрытий совместно с применением катодной защиты существенно снижает скорость коррозии. Снижение скорости растворения металла в условиях внешней поляризации принято называть защитным эффектом.

Основным элементом катодной защиты является приложенный потенциал из внешнего источника. Потенциал, при котором скорость растворения металла снижается до допустимых значений в данных условиях эксплуатации называется защитным.

Общая схема катодной защиты заключается в присоединении к защищаемой металлической конструкции отрицательного полюса внешнего источника тока. Вспомогательный электрод, выполняющий функции анода подключается к положительному полюсу.

Существуют регулируемые и нерегулируемые станции катодной защиты. Нерегулируемые станции применяются в условиях наличия минимальных изменений сопротивления в цепи тока. Такие станции применяются для защиты трубопроводов, различных ёмкостей, хранилищ, высоковольтных кабелей в металлической оплётке, и пр.

При наличии в грунте блуждающих токов по причине близкого расположения транспорта на электрической тяге, сезонных колебаний температуры и влажности грунтов, вызывающих периодические изменения сопротивления растеканию тока, изменения скорости течения жидкой фазы и её уровня, определяющиеся технологическими колебаниями, применяются регулируемые станции катодной защиты. Изменяемым параметром служит потенциал или ток. Применительно к длине защищаемого объекта, электрическая проводимость эксплуатационной среды определяет частоту расположения станций катодной защиты. Увеличение проводимости предполагает увеличение расстояния между станциями катодной защиты.

Конструкции, имеющие значительные повреждения, вызванные коррозионным процессом, защищают применением катодной защиты внешним током, что позволяет снизить скорость коррозионного процесса.

Существует проблема перезащиты металлических объектов при использовании метода катодной защиты. При смещении потенциала защищаемой конструкции в отрицательную сторону резко возрастает скорость восстановления водорода на поверхности материала. В результате, возникает явление

водородного охрупчивания, вызывающего разрушение защитных покрытий и снижение прочностных характеристик материалов [38].

Одной из разновидностей катодной защиты является протекторная защита. Суть метода заключается в использовании более электроотрицательного металла – протектора, присоединяемого к защищаемой конструкции. Протектор растворяется в коррозионной среде, защищая, таким образом, основную конструкцию. Замена протектора осуществляется при потере контакта с защищаемой конструкцией, или полным растворением протектора.

Целесообразно применение протекторной защиты при низком значении переходного сопротивления с окружающей средой. Также, существенную роль играет расстояние размещения протектора относительно защищаемого объекта. Максимально возможное удаление протектора от защищаемой конструкции называется радиусом защитного действия протектора [35].

Такие методы защиты трубопроводов как химическая обработка агрессивной воды, использование многослойных систем пассивной защиты, электрозащита с использованием расходующихся анодов обладают существенными недостатками, заключающимися преимущественно, в высоких расходах на реализацию защиты и сложностью строительно-монтажных работ.

Для магистральных трубопроводов применяется совокупность методов коррозионной защиты. Наряду с использованием многослойной пассивной защиты применяют также активные методы: электродренажную и катодную защиту. Наиболее распространена технология применения внешнего источника тока для катодной защиты подземных трубопроводов. Ее преимущества — неограниченный энергоресурс и способность преодолевать удельное сопротивление грунта. Во избежание водородного охрупчивания материала трубы, катодная защита требует тонкой настройки режима работы, главным образом, определяемой коррозионной активностью грунтов.

1.4. Коррозионная активность грунта

Коррозионная активность грунта определяется следующими физико-химическими характеристиками [39]:

- влажность;
- проницаемость грунта;
- пористость;
- состав газовой фазы порового пространства грунта;
- концентрация органических соединений в грунте, кислот и сульфат-восстанавливающих микроорганизмов;
- величина **pH**, минерализация и состав минеральных солей грунтового раствора.

Коррозионная активность грунтов определяется химическим составом грунтов, а также наличием и составом водорастворимых соединений [35]. Несмотря на их низкое содержание в грунтах, они играют существенную роль в формировании порового электролита, характеристике его удельного электрического сопротивления и, таким образом, велико их суммарное влияние на протекание процесса коррозии. Отмечено, что с повышением концентрации ионов Cl^- и SO_4^{2-} (более 0,1%), коррозионная активность грунта имеет тенденцию к увеличению, что объясняется высоким содержанием хлоридов в грунтах. При высокой концентрации хлоридов наблюдается интенсивная коррозия металла, в меньшей степени это относится к сульфатам. Существенное влияние на коррозионные характеристики грунта оказывает концентрация катионов Ca^{2+} и Na^+ . Эти соединения регулируют водо- и воздухопроницаемость грунтов, тем самым определяя соотношение жидкой и газообразной фаз, непосредственно влияющих на изменение коррозионных свойств грунтов [40].

Интенсивная коррозия может происходить практически во всём диапазоне значений pH. Но наиболее интенсивный процесс коррозии наблюдается при высоких значениях кислотности (pH=2–3) и щелочности (pH=11–14) грунтов.

Влажность оказывает существенное влияние на коррозионную активность грунта. По причине отсутствия электролитов в абсолютно сухих грунтах, процесс коррозии минимален. Максимальная скорость коррозии определяется предельной влажностью до 10–12% в связанных грунтах, и немного меньшей в песчаных почвах. В условиях дальнейшего увеличения влажности, максимальная скорость коррозии практически неизменна до некоторого предела влажности, составляющего 20–25%. При такой влажности еще отсутствует сплошной непрерывный слой влаги в порах грунта, который не допускал бы проникновения воздуха из атмосферы к поверхности металла, что является необходимым условием протекания процесса электрохимической коррозии. В условиях полного насыщения пор влагой, или влажности, приближающейся к полной влагоемкости, затрудняется проникновение воздуха к металлу за счёт образования сплошного слоя водного раствора, что существенно снижает скорость коррозии.

Насыщенность грунта газами также влияет на степень коррозионной активности. В качестве примера негативного влияния неодинаковой степени насыщенности грунтов газами на разной глубине служит нижняя поверхность трубопроводов, на которой наблюдаются скопления более глубоких коррозионных язв по сравнению с верхней поверхностью. Причина явления объясняется образованием аэрационных пар и формированием анодных зон на нижних поверхностях труб, располагающихся в зонах низкой концентрации кислорода [41–42].

1.5. Почвы. Структура и свойства

Согласно ГОСТ 27593-88, выделяют следующие пункты почвенной терминологии:

— Почвенный профиль — это генетически сопряжённые и закономерно сменяющиеся между собой почвенные горизонты, на которые разделяется почва в процессе своего образования. Почвенный профиль это разрез почвы, выполненный вертикально, по направлению от верхней точки, до материнской породы.

- Почвенный горизонт это слой почвенного профиля, образованный в результате процесса формирования почв.
- Почвенный покров представляет собой почвы, располагающиеся на всей возможной поверхности земной поверхности.

В процессе образования почвы, в результате действия вертикальных (имеющих восходящее направление и нисходящее) по своей направленности потоков веществ и энергии, а также бесструктурности распределения органической составляющей, материнская порода расщепляется на генетические горизонты.

Термин «горизонты» также понимают, как однородные (на всей толщине почвы) части грунта, связанные между собой и отличающиеся по составу гранулометрическому, химическому, минералогическому, а также биологическим и физическим свойствам. Общность горизонтов, характерная для данного типа почвы, представляет собой почвенный профиль.

Горизонты принято обозначать буквенно, для возможности составления описания строения почвенного профиля. Описание профиля дерново-подзолистой почвы выглядит как: A0-A0A1-A1-A1A2-A2-A2B-BC-C [43].

Горизонты различаются по типам:

- Органогенные — (подстилка (A0, O), торфяной горизонт (T), перегнойный горизонт (Ah, H), дернина (Ad), гумусовый горизонт (A) и т. д.) — характеризуются накоплением органического вещества, производимого биотой.
- Элювиальные — (подзолистый, лессированный, осолоделый, сегрегированный горизонты; обозначаются буквой E с индексами, либо A2) — характеризуются диффузией различных органических и/или минеральных компонентов из более плодородных слоёв.
- Иллювиальные — (B с индексами) — характеризуются содержанием вытесненных из элювиальных горизонтов веществ.
- Метаморфические — (Bm) — образуются при преобразовании минеральной части почвы при изменении внешних условий.

- Гидрогенно-аккумулятивные — (S) — преимущественно располагаются в зонах наиболее обильного накопления веществ (легкорастворимые соли, гипс, карбонаты, оксиды железа и т. д.), транспортирующихся через грунтовые воды.
- Коровые — (K) — связанные различными веществами горизонты (легкорастворимые соли, гипс, карбонаты, аморфный кремнезём, оксиды железа и др.).
- Глеевые — (G) — с преобладающими восстановительными свойствами.
- Подпочвенные — материнская порода (C), которая является базовой формой почвы, залегает ниже подстилающей породы (D), и имеет преимущественно минеральный состав [44–47].

1.5.1. Механический состав почвы

Как известно, почва образуется в результате процессов выветривания. Горные породы в процессе эрозии превращаются в массу, фракционно представляющую частицы различного размера, называемые механическими элементами. Механические элементы объединяются во фракции в случае, если мельчайшие частицы данной группы элементов близки по размерам. Общность механических фракций характеризует и представляет собой механический состав почвы [48].

Фракции почвы могут существенно различаться. В почвах могут находиться частицы диаметром от сотых миллиметра, до нескольких сантиметров. Чем меньше диаметр частицы, тем больше удельная поверхность при одинаковом объеме. В свою очередь, это предполагает высокие показатели ёмкости катионного обмена, способности удерживать влагу, и пр. Плотные почвы (например суглинки) обладают малой пропускной способностью воздуха, а пористые, или рассыпчатые песчаные, напротив, хорошо пропускают влагу.

В мире отсутствует единая классификация почвенных частиц. В российском почвоведении принята шкала Н. А. Качинского (Табл. 1). Характеристика гранулометрического (механического) состава почвы основывается на

содержании фракции физической глины (частиц менее 0,01 мм) и физического песка (более 0,01 мм) с учётом типа почвы.

Табл. 1. Классификация механических элементов почв (Н. А. Качинский, 1958)

Название механических элементов	Размер механических элементов в мм
Камни	> 3
Гравий	3–1
Песок крупный	1–0,5
Песок средний	0,5–0,25
Песок мелкий	0,25–0,05
Пыль крупная	0,05–0,01
Пыль средняя	0,01–0,005
Пыль мелкая	0,005–0,001
Ил грубый	0,001–0,0005
Ил тонкий	0,0005–0,0001
Коллоиды	< 0,0001
Физическая глина	< 0,01
Физический песок	> 0,01

Окончательное уточнение механического состава почвы производится в камеральный период путем специального лабораторного анализа, и на основании его дается название почвы (Табл. 2).

Табл. 2. Классификация почв по механическому составу (Н. А. Качинский, 1958)

Название почв по механическому составу	Содержание физической глины (частиц с $d < 0,01$ мм) в %:		
	в почвах подзолистого типа почвообразования	в почвах степного типа почвообразования, а также красноземах и желтоземах	в солонцах и сильносолонцеватых почвах
Песок рыхлый	0–5	0–5	0–5
Песок связный	5–10	5–10	5–10
Супесчаные	10–20	10–20	10–15
Легкосуглинистые	20–30	20–30	15–20
Среднесуглинистые	30–40	30–45	20–30
Тяжелосуглинистые	40–50	45–60	30–40
Легкоглинистые	50–65	60–75	40–50
Среднеглинистые	65–80	75–85	50–65
Тяжелоглинистые	> 80	> 85	> 65

Структура и свойства почвы определяют гибкую и сложную специфику прокладки и эксплуатации трубопроводного транспорта. Интенсивность разрушения материала МТ существенно зависит от коррозионной активности грунтов, находящихся в контакте с трубой.

1.6. pH (водородный показатель)

pH – мера активности ионов водорода в растворе. pH количественно выражает кислотность среды (1).

$$\text{pH} = - \lg [\text{H}^+], \quad (1)$$

где H^+ – активность ионов водорода, выраженная в молях на дм^3 .

Диапазон изменения pH составляет от 0 до 14. При нормальной температуре, $\text{pH} < 7$ соответствует кислым растворам, $\text{pH} = 7$ — нейтральным растворам и $\text{pH} > 7$ – щелочным растворам [49, 50]. Изменение температуры вызывает сдвиг значения pH нейтрального раствора.

Существует актуальная и потенциальная кислотность почв.

Высокая концентрация ионов водорода в водной вытяжке обуславливает актуальную кислотность, которая измеряется при контакте почвы с дистиллированной водой.

Наличие водородных ионов и ионов алюминия в почвенном поглощающем комплексе обуславливает потенциальную кислотность, которая определяется путем выделения из почвенно-поглощающего комплекса поглощенных ионов водорода. В зависимости от солевого состава, потенциальная кислотность может быть обменной и гидролитической.

Обменная кислотность характеризуется наличием в почвенном поглощающем комплексе ионов водорода и алюминия, которые вытесняются из почвы под действием нейтральных солей.

Гидролитическая кислотность характеризуется количеством ионов водорода, вытесненных из почвы водным раствором солей слабых кислот и сильных щелочей [51].

1.7. Основные методы определения pH

Основными методами определения pH, актуальными для применения в целях коррозионного мониторинга являются: колориметрия, потенциометрия и титрование

Физический метод колориметрии основан на определении концентрации вещества по интенсивности окраски растворов. Метод основан на изменении окраски реактивов, в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе [52,53].

Для определения рН исследуемого раствора в него добавляют индикатор для оценки цвета с цветом, полученным от добавки этого же индикатора к буферному раствору с известным значением рН. Колориметрический метод удобен в применении, и экономически выгоден, но не пригоден для измерения водородного показателя в подкрашенных растворах и растворах с повышенной мутностью.

Объемным (титриметрическим) методом анализа является метод количественного анализа, заключающийся в точном измерении объема раствора реагента (титранта), используемого для инициализации химической реакции с исследуемым веществом.

Объёмный метод позволяет оперативно проводить количественный анализ. Общее время определения объёмным методом составляет минуты. Благодаря этому, существует возможность проведения нескольких параллельных и последовательных итераций анализа. Вместе с тем, данный метод ограничен необходимостью проведения анализа в лаборатории [54].

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента [54–62]. Потенциометрическая измерительная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения, помещаемых в исследуемый раствор.

Индикаторный электрод селективно реагирует на определенные ионы. Потенциал индикаторного электрода зависит от содержания этих ионов в растворе. Электрод сравнения обладает собственным потенциалом, изолированным и не зависящим от характеристик электролита. Наиболее распространённым является хлоридсеребряный электрод (ХСЭ). Данный электрод сравнения хорошо изучен и описан. Стандартный потенциал ХСЭ и потенциал при разных концентрациях внутреннего электролита определён с высокой

точностью при различных температурах и отражён в паспорте электрода. Далее, для определения потенциала электроды подключают к потенциометру. Потенциал E между двумя электродами, помещёнными в электролит описывается уравнением Нернста (2):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} \right) \quad (2)$$

где E° , В – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары электродов; $R = 8,31$ (Дж/(моль К)) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; z – число электронов, участвующих в электродных реакциях (одинаковое для обоих электродов); F – постоянная Фарадея; α_{ox} и α_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества электролита и электрода, пропорциональные их концентрации.

Потенциометрический метод определения рН характеризуется высокой чувствительностью и точностью. Существенным преимуществом является возможность проведения измерений в мутных и окрашенных растворах. [63–66].

Потенциометрический метод определения водородного показателя является наиболее удобным для решения задач коррозионного мониторинга. Для корректного потенциометрического определения рН грунтов необходим тщательный выбор индикаторного электрода.

1.8. Индикаторные электроды

1.8.1. Стекланный электрод

Стекланный электрод представляет собой стеклянную трубку с расположенной на торце мембраной шаровидной формы (Рис. 3). Внутренняя ёмкость электрода заполняется раствором HCl заданной концентрации (Рис. 3). Принцип работы стекланный электрода заключается в обмене ионами на границе мембрана/исследуемый раствор [67, 68].

Условная запись гальванической цепи, состоящей из стеклянного и хлоридсеребряного электродов:

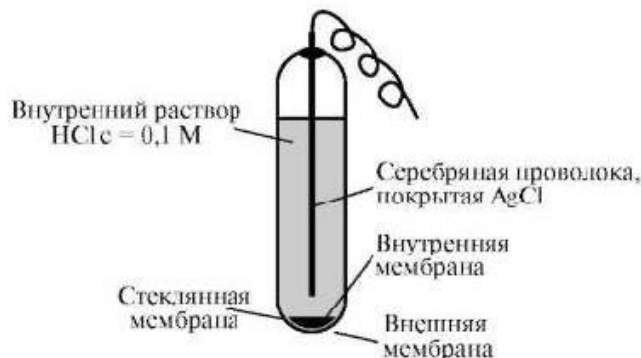


Рис. 3. Устройство стеклянного электрода.

На величину погрешности измерения данного электрода оказывает низкое влияние наличие газов, окислителей, восстановителей и прочих химических веществ. Электрод нуждается в тщательной и специфической предварительной подготовке. основными недостатками электрода являются хрупкость и долгое время установления равновесного потенциала (около 5 минут). Сопротивление стеклянного электрода составляет от 10 до 100 Мом, что подразумевает необходимость использования потенциометров с высоким входным сопротивлением для получения корректного результата.

1.8.2. Хингидронный электрод

Хингидронный электрод является электродом нулевого рода и представляет собой окислительно-восстановительный электрод, состоящий из платинового проводника, погруженного в раствор (Рис. 4), насыщенный хингидроном [49].

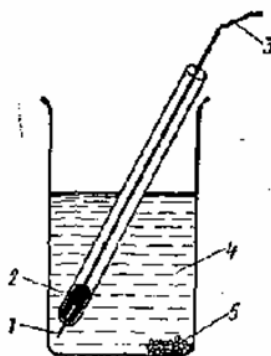


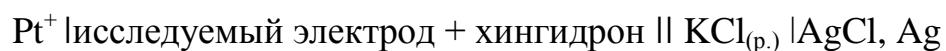
Рис. 4. - Устройство хингидронного электрода: 1– платиновая проволока, 2– ртуть, 3– медный контакт, 4– исследуемый раствор, в котором растворен хингидрон, 5– избыток хингидрона.

$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ распадается в растворе на эквимолекулярные количества хинона и гидрохинона.

Реакция на электроде (3):



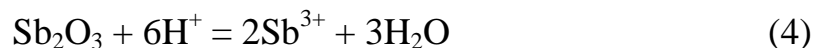
Электродная реакция:



Хингидронный электрод характеризуется простотой приготовления и его потенциал приходит к равновесию быстрее, по сравнению со стеклянным электродом. Хингидронный электрод можно применять на воздухе. Существует возможность применения электрода во многих неводных и смешанных средах. Основным недостатком электрода является ограничение проводимых измерений на растворах со значениями рН, меньше 8. В более щелочных растворах хинон химически разлагается вызывая смещение концентраций по отношению к гидрохинону. В концентрированных растворах нейтральных солей электрод дает ошибку около 0,1 рН по причине различий в активности хинона и гидрохинона. Погрешности в измерениях возникают в присутствии окислителей и восстановителей, непосредственно химически взаимодействующих с хиноном или гидрохиноном [58].

1.8.3. Сурьмяный электрод

Сурьмяный электрод изготовлен в виде бруска сурьмы, отлитого на воздухе. Потенциал обусловлен окислительно-восстановительной реакцией с участием сурьмы и тонкого слоя окиси Sb_2O_3 на поверхности металла. Так как трехокись сурьмы плохо растворима, то в растворе устанавливается равновесие типа (4):



Потенциал сурьмяного электрода имеет вид (5):

$$\varphi = \varphi_{Sb_2O_3}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \alpha_{Sb^{3+}} \quad (5)$$

Сурьмяный электрод позволяет определять рН в интервале от 2 до 12. Величина наиболее часто наблюдаемой погрешности его показаний составляет 0,1–0,2 единицы рН. Затруднено использование электрода в растворах, содержащих соли металлов, более благородных, чем сурьма, по причине потенциальной возможности контактного выделения этих металлов на поверхности сурьмы. На метрологические характеристики электрода могут оказывать существенное влияние различные окислители, восстановители и органические вещества [49]. Основные преимущества данного электрода заключаются в относительно быстром по сравнению с другими электродами установлении потенциала и простоте устройства. Электрод находит уверенное применение в условиях переменной температуры и щелочных растворах. Относительно низкое сопротивление сурьмяного электрода позволяет применять его при высокой влажности. Также, одним из ключевых достоинств этого электрода является низкая стоимость.

В литературе [69–85] известно использование твердотельных датчиков на основе хингидрона для измерения рН объектов окружающей среды. Подобные твердотельные электроды обладают следующими преимуществами:

- прочность, достаточная для эксплуатации в полевых условиях;
- установление потенциала в течение минуты;

- отсутствие специфических условий хранения, транспортировки и подготовки к работе;
- низкое сопротивление электрода;
- возможность широкого варьирования формы и размера датчика.

Выбор конкретного датчика определяется задачами, требующими специфического решения. Описанные измерительные устройства необходимы при проведении коррозионного мониторинга

1.9. Коррозионный мониторинг

Коррозионный мониторинг представляет собой систему наблюдения и прогнозирования состояния объекта с целью получения информации о возможных процессах протекания коррозии [86].

Согласно нормативной документации, необходимо периодическое проведение диагностики коррозионного состояния объектов, находящихся в эксплуатации с целью получения данных о коррозионном состоянии объекта. Состояние оборудования характеризуют коррозионным эффектом, который определяет стойкость металлов и покрытий к агрессивным факторам коррозионного разрушения. Широко распространено применение дистанционного контроля влажности поверхности металла и среды, находящейся с ним в контакте, рН пленки влаги и других потенциально агрессивных компонентов среды с помощью устройств с измерительными датчиками.

К методам автоматического контроля процессов коррозии и устройствам для их реализации предъявляют следующие требования:

1. обеспечение достоверных результатов измерений;
2. своевременность обнаружения опасного коррозионного состояния;
3. возможность контроля факторов, влияющих на результат измерений;
4. возможность получения интегральных оценок последствий коррозии.

Для эффективного контроля процесса коррозии необходим правильный методический подход, определяющий контролируемые места. Наименее коррозионно устойчивыми являются точки изгибов и ответвлений, области

изменения сечения трубы, щели, тупики, пробки. Отдельное внимание уделяется сварным швам, местам соединения разных металлов, места, находящиеся под напряжением, места с нестабильным температурным режимом, или переменным давлением.

Устройства автономного контроля параметров коррозионных процессов позволяют оперативно реагировать на изменение ситуации на защищаемом объекте, регулировать методы защиты от коррозии, гибко дозировать ингибиторы коррозии [87,88].

1.9.1. Контролируемые параметры мониторинга

Мониторинг коррозионного состояния подземных стальных трубопроводов основан на организации системы наблюдений, диагностики и прогноза их коррозионного состояния с целью своевременного выявления изменений, оценки их значимости и скорости процесса, предотвращения последствий коррозии [89]. Для эффективного прогнозирования коррозионного состояния трубопроводов необходимо учитывать следующие параметры мониторинга:

1. скорость коррозии;
2. давление и температура;
3. производительность трубопровода;
4. скорость и гидродинамический режим потока;
5. **pH** грунта;
6. уровень напряжений в стенках трубопровода;
7. степень анаэробности грунта;
8. удельное электрическое сопротивление грунта;
9. Проводимость грунтового раствора;
10. влажность грунта.

1.9.2. Мобильный коррозионный мониторинг

Основные документы, регламентирующие коррозионную защиту и коррозионный мониторинг магистральных трубопроводов: СТО Газпром 9.0-001-2009, ГОСТ 9.602-2005, СТО Газпром 9.0-001-2009, СТО Газпром 9.2-002-2009,

СТО Газпром 9.2-003-2009, СТО Газпром 9.4-009-2010, Р Газпром 2-3.6-537-2011, СТО ГТТ 0117-114-2012, СТО Газпром 2-2.3-310-2009.

Одним из базовых этапов мобильного коррозионного мониторинга является визуальный осмотр. Ключевым моментом является выбор точек осмотра. Наибольшее внимание уделяется участкам, на которых наблюдается наиболее интенсивная коррозия:

1. U-образные изгибы, переходы труб разного диаметра, резкое изменение направления и скорости потока;
2. застойные зоны;
3. соединения разнородных металлов;
4. сварные швы, заклепки.

При визуальном контроле используются такие измерительные приборы, которые позволяют лучше рассмотреть недоступные участки. Среди них: зеркальные стекла, микрометры, лупа, кронциркуль, отградуированный щуп, и т.д.

После тщательного визуального осмотра проводится следующий этап контроля, реализующийся при помощи измерительного оборудования. Целью второго этапа является получение данных об изменении параметров коррозионной активности грунта, влияющих на интенсивность протекания коррозионного процесса (рН грунтов, проводимость, концентрация растворимых продуктов коррозии и т.д.) [90].

1.9.3. Средства мобильного коррозионного мониторинга

Основными нормативными документами, определяющими защиту от коррозии магистральных трубопроводов и проведение коррозионного мониторинга.

- ГОСТ 9.602-2005 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
- СТО Газпром 9.0-001-2009 Защита от коррозии. Основные положения.

- СТО Газпром 9.2-002-2009 Защита от коррозии. Электрохимическая защита от коррозии. Основные требования.
- СТО Газпром 9.2-003-2009 Защита от коррозии. Проектирование электрохимической защиты подземных сооружений.
- СТО Газпром 9.4-009-2010 Защита от коррозии. Методика проведения инструментального контроля эффективности работы системы противокоррозионной защиты подземных коммуникаций подземных хранилищ газа.
- СТО Газпром 9.4-023-2013 Мониторинг и прогноз коррозионного состояния объектов и оборудования. Система сбора, обработки и анализа данных. Основные требования.

В 80-90 годы прошлого столетия наибольшее развитие получили системы с автономными измерительными технологиями. Но наряду с гибкостью монтажа и простотой запуска в эксплуатацию автономные измерительные системы выявили недостатки связанные, прежде всего, с имеющейся периодичностью съема данных оперативного контроля и имеющегося при этом разброса погрешности измерений (связанной, прежде всего с человеческим фактором), при переносе информации на ПК. Это привело к тому, что решения по оптимизации коррозионных процессов стали нести порой неточный или запоздалый характер, ибо они не отображали коррозионные процессы в реальном времени. Самый существенный недостаток подобных систем — это отсутствие обратной связи в режиме реального времени, влияющей не только на своевременность принятия решений при возникновении очагов интенсивной коррозии, но и на возможность оперативно оптимизировать подачу хим. реагентов при антикоррозионных мероприятиях [91].

Технологии автономных измерительных технологий выявили свою неэффективность, так как они не позволяли видеть влияние коррозии на металл оборудования в реальном времени при изменении рабочей среды или технологических параметров.

Это привело к тому, что тенденции в развитии систем оперативного контроля и оптимизации коррозионных процессов в последнее время получили

свое новое развитие в режиме реального времени, что существенно повлияло на достоверность получаемой информации по текущей скорости коррозии, но и дало возможность более точно определять причины протекания коррозии. Новые технологии, в области защиты оборудования от коррозии, привели к повышению точности и достоверности получаемых данных, а также позволили оперативно и своевременно принимать решения по защите оборудования от коррозии.

Общий принцип работы, объединяющий большинство современных средств коррозионного мониторинга заключается в размещении измерительного оборудования в контрольно-измерительных пунктах (КИП), информация с которых поступает на щит управления электрохимзащитой и дозаторами химических реагентов, используемых для защиты трубопровода.

Вместе с тем, существует проблема определения параметров коррозионной активности грунта в точках, удалённых от КИП. Периодический мониторинг согласно СТО Газпром 9.4-023-2013 подразумевает необходимость контроля параметров коррозионной активности на потенциально аварийных участках магистральных трубопроводов.

Для получения достаточного объёма информации о коррозионном состоянии магистральных трубопроводов необходимо контролировать следующие параметры:

- Потенциал:
 - защиты – суммарный;
 - защиты –поляризационный;
 - коррозии.
- Ток:
 - катодной защиты;
 - смещения потенциала датчика на 100 мВ;
 - предельный кислорода;
 - водорода.
- Определение направление тока защиты по трубе.
- Электрическое сопротивление.

- Удельное электрическое сопротивление грунта.
- Водородный показатель грунта.
- Температура грунта.
- Плотность тока катодной защиты.
- Плотность предельного тока кислорода.
- Концентрация кислорода в грунте.
- Скорость коррозии по предельному току кислорода.

На рынке представлены различные устройства для мобильного коррозионного мониторинга, способные контролировать некоторые из перечисленных параметров. На примере таких приборов, как «ПКО», разработанный ООО «ПАРСЕК», или ПКМ.ПВЕК.ММСД, разработанный ООО «ТехноПром», можно проследить отсутствие универсальности и возможности получения достаточной информации для регулировки электрохимзащиты и прогнозирования остаточного ресурса трубопровода. По итогам анализа рынка, одним из наиболее информативных и актуальных устройств для проведения диагностики и оптимизации режимов работы электрохимической защиты является «КОРТЕС», разработанный ООО ЭХЗ (г. Томск).

1.10. Потенциал-рН диаграммы

Одним из существенных достижений электрохимии в 60-е годы прошлого столетия является построение потенциал–рН диаграмм для основных металлов, названных в честь автора диаграммами Пурбе [92–94].

Диаграммы позволяют характеризовать, состав водного раствора и термодинамическую устойчивость твердой фазы (металла, оксидов, гидроксидов и других соединений) в зависимости от двух переменных – электродного потенциала и рН. Каждая диаграмма базируется на предположении о постоянстве других переменных, а изменение состава водного раствора по еще одной переменной, например по концентрации иона металла, можно отобразить семейством линий. На полных потенциал–рН диаграммах наносят семейства линий при активностях ионов в растворе, равных 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} М. Эти линии

обозначают соответственно числами 0, -2, -4 и -6. Для характеристики коррозионных процессов используют упрощенные потенциал–рН диаграммы. Для этого в некоторых случаях объединяют кривые, соответствующие различным активностям ионов в водном растворе, проводя усредненную кривую, или строят диаграмму только при $a_i=10^{-6}M$.

Для расчета и построения потенциал–рН диаграмм необходимо располагать сведениями о потенциально возможных для данной системы химических и электрохимических реакциях, а также об их основных количественных термодинамических свойствах (стандартный электродный потенциал, энергия Гиббса, температурные коэффициенты) [95,96].

М. Пурбе описал пять основных приложений равновесных диаграмм рН-потенциал чистых металлов:

1. теоретическое обоснование областей или условий коррозии (самопроизвольного растворения), иммунности (термодинамической устойчивости) и пассивации (условий, при которых термодинамически неустойчивые металлы практически не подвергаются растворению вследствие кинетических затруднений);
2. оценка стойкости металлов в воде;
3. определение металлов, находящихся в активном или пассивном состоянии в зависимости от коррозионной среды;
4. оценка эффективности применения окисляющих ингибиторов коррозии (хроматов, молибдатов и т.д.);
5. классификация металлов по степени их термодинамической устойчивости (благородности) [97].

Вследствие водной диссоциации в растворах всегда присутствуют ионы водорода и гидроксила. Это влияет на возможность протекания на электродах не только собственных электродных реакций, но и реакций, проходящих на водородном и кислородном электродах. Таким образом, электроды в водных растворах, теоретически, всегда обладают смешанным потенциалом.

Как следует из диаграммы (Рис. 5), при значениях $\text{pH} < 4,5$ железо находится в воде в виде ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Повышение значения pH приводит к окислению железа (II) в железо (III), которое выпадает в осадок. В этих же условиях при $E < 0,2$ В и наличии в воде сульфидов может выделяться черный осадок FeS . В восстановительной среде в присутствии карбонатов и при $\text{pH} > 8,4$ возможно выделение карбоната, а при $\text{pH} > 10,3$ — гидроксида железа (II).

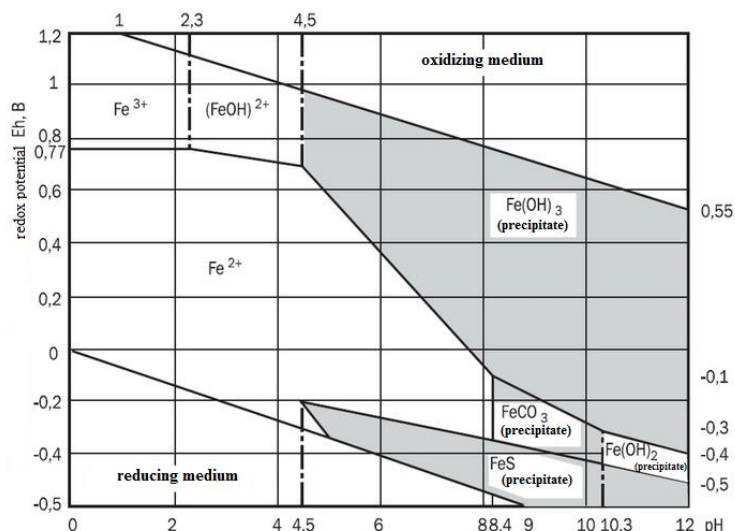


Рис. 5. Потенциал – pH диаграмма для Fe.

1.11. Выводы по разделу

Проблема коррозионного износа магистрального трубопровода (далее МТ) требует своевременной оценки состояния объекта при помощи мобильного коррозионного мониторинга. Исходя из параметров коррозионной активности почв определяется метод, оборудование и режим защиты МТ. Средний ресурс магистрального трубопровода составляет 15–20 лет, в зависимости от интенсивности его эксплуатации и агрессивности окружающей среды.

Пассивные методы защиты являются эффективными с точки зрения превентивного решения задачи изоляции материала трубопровода от почвенного электролита. При этом, по мере эксплуатации трубопровода, происходит естественное разрушение пассивного защитного слоя, что вынуждает использовать дополнительные методы защиты. Электрохимическая защита является наиболее актуальным методом защиты МТ, и способна обеспечить

стабильную и надёжную эксплуатацию трубопровода в течение всего срока эксплуатации.

Катодная защита является наиболее востребованным методом по причине простоты, надёжности и экономичности в её реализации. Отдельное внимание необходимо уделить режиму катодной защиты и определению величины прилагаемого потенциала. Мобильный коррозионный мониторинг позволяет определить ключевые характеристики параметров почвы вблизи МТ, что является исходными данными для определения режима и настроек катодной защиты. Важнейшим фактором коррозии является значение рН грунтов. Потенциал-рН диаграммы позволяют прогнозировать возможные химические реакции на границе почвенный электролит/материал трубопровода. Отдельным положительным аспектом использования диаграмм Пурбе является возможность снижения рисков перезащиты трубопровода и, как следствие, избежание водородного охрупчивания металла.

Таким образом, необходимость оперативного и мобильного контроля значения рН почвы определяет требования, предъявляемые к методике контроля. На текущий момент, потенциометрический метод определения рН является наиболее перспективным для решения задач коррозионного мониторинга за счёт выгодного сочетания метрологических характеристик и удобства применения.

В настоящее время на рынке представлен широкий спектр датчиков для потенциометрического определения рН. Большинство из них обладают удовлетворительными метрологическими характеристиками и учитывают зависимость потенциала от температуры, однако их использование предполагает обеспечение лабораторных условий для корректной работы.

В качестве отдельной проблемы потенциометрического определения рН можно выделить необходимость предварительной калибровки датчика в серии буферных растворов с заданным значением рН. Данная процедура требует соблюдения ряда правил проведения химического анализа, увеличивает время, необходимое на проведение измерений и увеличивает необходимый список используемых химических реагентов.

Глава 2. Разработка потенциометрического датчика для определения рН почв

2.1. Методика выполнения потенциометрического эксперимента

При разработке датчика, главным критерием оценки эффективности являются его метрологические характеристики. Для корректной оценки работы опытного образца необходимо сравнение с эталонной системой и использование единой методической составляющей [98].

В настоящее время кислотность среды принято выражать с помощью водородного показателя (рН).

Измерение водородного показателя методом потенциометрии осуществляется при помощи электродов, потенциал которых зависит от активности иона водорода в растворе. Наиболее распространенным для этой цели в лабораторной практике является стеклянный электрод.

Стеклянный электрод — ион-селективный электрод, чувствительный к концентрации ионов водорода в исследуемом в растворе. Зависимость потенциала стеклянного электрода от активности ионов водорода описывается следующим образом (6):

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b \text{pH}, \quad (6)$$

где $E_{\text{ст}}^{\circ}$ — стандартный потенциал электродной реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, F — постоянная Фарадея равная 96485 Кл/моль, a_{H^+} — активность ионов водорода.

Напомним, что $b = RT \ln 10 / F$.

Для определения рН исследуемой среды составляется цепь, состоящая из индикаторного стеклянного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения, потенциал которого не меняется в ходе измерений. В настоящее время наиболее распространенным электродом сравнения является хлоридсеребряный электрод (ХСЭ).

Ag | AgCl | исследуемый раствор | стекло | HCl(0,1 M) | AgCl | Ag,

Тогда мы можем записать ЭДС всей цепи (7):

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ст}}^{\circ} - b\text{pH} - E_{\text{ХСЭ}} \quad (7)$$

Следовательно, потенциал такого элемента будет линеен относительно значения рН. Зная потенциал элемента, содержащего раствор с известным значением рН, можно рассчитать значение всех постоянных величин, входящих в уравнение. В нашем случае — это стандартный потенциал стеклянного электрода и потенциал ХСЭ. Обозначим их разницу как E' и выразим через потенциал элемента и значение рН раствора (8).

$$E' = E_{\text{ст}}^{\circ} - E_{\text{ХСЭ}} = E + b\text{pH} \quad (8)$$

Экспериментально определив E' мы сможем определить рН другого раствора, с неизвестным значением рН, по формуле (9):

$$\text{pH} = \frac{E' - E}{b} \quad (9)$$

Для экспериментального определения E' используют буферные растворы с известными значениями рН. Составы буферных растворов и их характеристики подробно описаны в справочной литературе [99] Для проведения измерений с высокой точностью выпускаются стандарт-титры для приготовления буферных растворов.

Процесс калибровки представляет собой последовательное определение потенциала электрода на серии буферных растворов. С точки зрения коррозионного мониторинга почв, наиболее актуальными для калибровки буферными растворами являются:

- Калий гидрофталат $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ – 4,01.
- Калий дигидрофосфат KH_2PO_4 + Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 – 6,86.
- Натрий тетраборат 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – 9,18.

Для подготовки рН-метра к работе необходимо поместить стеклянный и хлоридсеребряный электрод по очереди в буферные растворы, для определения потенциала данной электродной пары при различном значении рН. Далее, можно определить потенциал исследуемого объекта и рассчитать значение рН.

Применяемые для рН-метрии стеклянные электроды, имеют линейную характеристику в широких диапазонах температур и значений рН. Например, электрод ЭСЛ-43-07 имеет линейную характеристику в диапазоне значений рН от 0 до 12 (при 298 К).

В настоящее время, измерение значений рН почв с помощью стеклянного электрода наиболее часто встречается в лабораторной практике. Несмотря на ряд достоинств, стеклянный электрод имеет ряд недостатков. Основным недостатком это хрупкость, также, минусом является достаточно долгое установление равновесного значения потенциала (в течение пяти минут). Отдельным аспектом, который необходимо учитывать при выборе преобразователя потенциометрического сигнала является сопротивление стеклянного электрода. Оно может достигать значений от десятков до сотен МОм, что вызывает необходимость использования потенциометров с высоким входным сопротивлением.

2.2. Общие требования к рН-датчикам

Согласно ГОСТ 27593-88, почва представляет собой органоминеральное природное тело естественного происхождения, возникшее на поверхности земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, а также воды и воздуха. Почва имеет специфические свойства, структуру, морфологические признаки благоприятные для роста и развития биологического разнообразия.

Почва разделяется на горизонты, располагающиеся на различной глубине, и имеющие различные физико-химические свойства. Параметры почвы отличаются в зависимости от типа, рельефа, времени года, биологической составляющей и пр.

Значение рН почвы также неоднородно в зависимости от вышеописанных параметров. Приведём наиболее актуальные с точки зрения коррозионного мониторинга данные из литературных данных [43]:

- в зависимости от типа почвы, преимущественно, значение рН может варьироваться от 4,5 до 8,5 ед;
- в пределах одного типа почвы, в зависимости от горизонта, рН почвы может изменяться в диапазоне до 3 ед. рН;
- в зависимости от произрастающей растительности, в пределах одного типа почв значение рН может изменяться в диапазоне 1–2 ед.

2.2.1. Исследование зависимости рН от почвенного горизонта

Почвенные горизонты имеют переменное строение и размеры в зависимости от типа почвы. В пределах одного типа почвы распределение горизонтов, и диапазон изменения рН достаточно описаны в литературе [100,101]. Вместе с тем, интерес представляет практическая проверка распределения рН в пределах одного типа почвы в зависимости от почвенных горизонтов (Табл. 3).

Табл. 3. Распределение значения рН в почвенных горизонтах различных типов почвы ($\alpha=0,05$, $n=3$).

Горизонт	Светло-каштановая	Горизонт	Аллювиально-луговая
A (0–10)	7,32±0,13	A (12–22 см)	7,01±0,12
ABk (12–22)	7,58±0,21	AB (38–45 см)	7,06±0,16
B1k (34–44)	7,45±0,19	[A] (63–70см)	7,38±0,18

Горизонт	Темногумусная	Горизонт	Подзолистая (глее)
A1A2 (11–21 см)	5,74±0,23	A1 (13–23 см)	5,51±0,15
A2B (30–40см)	5,98±0,08	A1A2 (28–38 см)	5,42±0,24
B1 (70–80 см)	6,44±0,1	A2B(42–52 см)	5,7±0,16
		B (60–70 см)	6,29±0,06

Горизонт	Дерновая	Горизонт	Подзолистая
A (10–20 см)	6,4±0,17	A1A2 (15–25 см)	6,03±0,14
Ah (22–32 см)	6,65±0,11	A2 (20–30 см)	6,44±0,09
ABfe9 (37–47)	6,78±0,23	A2 (30–40 см)	6,45±0,12

		A2B (65–75 см)	6,52±0,18
		BfE (82–92 см)	6.24±0,13

Горизонт	Светло-серая лесная	Горизонт	Чернозём обыкновенный лесостепной
A (8–18 см)	5,83±0,32	Ad (1–10)	7,04±0,16
A1A2 (20–30 см)	6,55±0,29	A (10–20)	7,19±0,13
A2B (38–48 см)	6,61±0,24	AB (25–35)	7,06±0,18
B1 (58–65 см)	6,33±0,17	B1 (45–51)	7,88±0,08

Горизонт	Чернозём южный
Ad (1–10)	6,56±0,27
Ak (10–20)	7,54±0,23
ABk (24–34)	7,99±0,19
B1K (40–50)	7,83±0,24
B2K (60–70)	7,94±0,12
B3к (90–100 см)	7,25±0,09

Из таблицы видно, что в пределах одного типа почвы, в зависимости от горизонта, рН почвы может изменяться более, чем на 1 ед. рН.

2.2.2. Исследование зависимости рН от точки отбора пробы почвы

Для получения экспериментальных данных о неравномерности распределения рН в зависимости от точки отбора в пределах одного типа почвы, в районе газопровода, располагающегося между АГРС «Апрель» и ул. Нахимова г.Томска, были отобраны образцы почвы в соответствии с ГОСТ 29269-91. Критерий выбора точки отбора подразумевал наличие отличающегося рельефа местности и разнообразной растительной составляющей.

Измерения проводились в соответствии с ГОСТ 26423-85. В качестве средства измерения был использован рН-метр иономер «Итан» с рН чувствительным датчиком на основе индикаторного стеклянного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Поверенный прибор демонстрировал

погрешность в пределах 0,05 ед. рН при калибровке на серии буферных растворов, приготовленных согласно ГОСТ 4919.2-77.

Для рассмотрения искомого распределения рН почвы при разных точках отбора, результаты измерений представлены в Табл. 4.

Табл. 4. Зависимость рН от точки отбора пробы почвы ($\alpha=0,05$, $n=8$).

№ образца	рН	ΔX
1	7,3	$\pm 0,2$
2	8,22	$\pm 0,09$
3	7,7	$\pm 0,2$

Из таблицы видно, что в пределах одного типа почвы, с учётом происшедших естественных и антропогенных изменений и нарушений почвенного покрова в данной местности, разброс значений рН почв может составлять более 1 ед. рН. Данные результаты воспроизводимы и справедливы для большинства почвенных объектов.

Полученные результаты свидетельствуют о сложности точного определения рН на объектах транспортировки углеводородного сырья. Не представляет сложности задача точного определения рН в данной конкретной точке. Эта задача успешно решается применением потенциометрического определения рН почвы с помощью стеклянного электрода. При определении рН почвы в мобильном коррозионном мониторинге необходим более нетривиальный подход. Магистральный трубопровод располагается на глубине до 2 м, что приводит к контакту материала трубы с рядом почвенных горизонтов. Также, структурно неоднороден исходный рельеф местности, на которой расположен объект трубопроводного транспорта. Главным препятствием точного определения рН в районе залегания магистрального трубопровода является нарушение естественной структуры почвенного покрова и перемешивание почвенных горизонтов в процессе монтажа объекта.

Отдельное внимание целесообразно уделить процедуре пробоотбора. Учитывая географию и протяжённость магистральных трубопроводов, очевидно,

представляется сложным обеспечивать своевременный контроль коррозионного состояния МТ. Многие районы являются труднодоступными, и требуют использования спецтранспорта для доставки обслуживающего персонала и оборудования. В связи с этим процедура пробоотбора, и последующего анализа отобранного материала в оборудованной лаборатории подлежит существенному упрощению.

Таким образом, необходим поиск решения, позволяющего определить значение рН непосредственно на месте проведения анализа. Эту задачу можно решить с помощью выбора электродной системы, чувствительной к ионам водорода. Таким образом, для определения рН почв в мобильном коррозионном мониторинге необходим поиск датчика обладающего следующими характеристиками:

- удовлетворительные метрологические характеристики, позволяющие определить рН почв с погрешностью до 0,4–0,5 ед. рН;
- прочностные характеристики, позволяющие использование датчика в полевых условиях;
- возможность определения рН почвы без предварительного пробоотбора – at site;
- упрощённая процедура калибровки, снижающая время подготовки к работе;
- отсутствие специфических требований к транспортировке и хранению датчика.

2.2.3. Выбор датчика

Стеклянный электрод, рекомендованный ГОСТ 26423-85 для измерений pH в лабораторных условиях, по совокупности характеристик является малопригодным для мобильного коррозионного мониторинга трубопроводов в силу следующих причин:

- хрупкость;
- долгое установление равновесного значения потенциала;
- низкая помехозащищённость;
- высокое сопротивление электрода;
- специальные условия хранения и подготовки к работе.

Другим электродом, пригодным для определения pH почв, является хингидронный электрод. Хинон $\text{OС}_6\text{H}_4\text{O}$ и гидрохинон $\text{НОС}_6\text{H}_4\text{ОН}$, которые мы обозначим Q и H_2Q , образуют с ионами водорода обратимую окислительно-восстановительную систему (10):



Схематически, электрод записывается как:

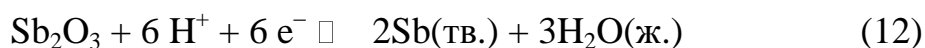


Уравнение электродного потенциала (11):

$$E_Q = E_Q^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{\text{H}}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}} \alpha_{\text{H}} \quad (11)$$

Также, исходя из прочностных и эргономических характеристик, превосходящих стеклянный и хингидронный электрод, перспективным электродом, пригодным для определения pH почв, является сурьмяный электрод. Потенциал электрода обусловлен окислительно-восстановительной реакцией с участием сурьмы и тонкого слоя оксида Sb_2O_3 на поверхности металла.

Схематически, электрод записывается как: $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+ |$. На нем протекает реакция (12):



И его потенциал имеет вид (13):

$$E_{\text{Sb}} = E_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}} \quad (13)$$

Для определения рН грунтов согласно ГОСТ 29269-91, составляют цепь, состоящую из сурьмяного электрода и электрода сравнения (как правило, ХСЭ). Уравнение для ЭДС такой цепи будет подобно выражению, полученному для стеклянного электрода (14):

$$E = E_{\text{Sb}} - E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{Sb}}^{\circ} - b \cdot \text{pH} - E_{\text{ХСЭ}} \quad (14)$$

Порядок определения значений рН почв аналогичен описанному выше (в случае стеклянного электрода). Первым этапом необходимо определить постоянную часть выражения по буферному раствору с известным значением рН (15):

$$E' = E_{\text{Sb}}^{\circ} - E_{\text{ХСЭ}} = E + b \text{pH} \quad (15)$$

Далее мы сможем определить рН почвенного раствора, с неизвестным значением рН, по формуле полностью аналогичной(16):

$$\text{pH} = \frac{E' - E}{b} \quad (16)$$

Таким образом, учитывая специфические особенности электродов, чувствительных к изменению концентрации ионов водорода (Табл. 5), необходим поиск датчика рН для мобильного мониторинга природных объектов, обладающего стабильностью показаний в течение длительного времени и прочностью, достаточной для эксплуатации в производственных и полевых условиях.

Табл. 5. Свойства электродов, обратимых к ионам водорода.

Свойства	Электроды			
	водородный	хингидронный	сурьмяный	стеклянный
Интервал рН	Не ограничен	0÷8	0÷11	0÷13
Водородная функция	Теоретическая	Теоретическая	Переменная	Близка к теоретической (рН 0±11)
Точность (единиц рН)	±0,001	±0,002	±0,1	±0,005
Время, необходимое для измерения (в мин)	30÷60	5	3	<1
Стоимость оборудования	Средняя	Низкая	Низкая	Высокая
Электрическое сопротивление	Низкое	Низкое	низкое	Высокое
Недостатки	Сильное восстановительное действие; необходимость исключить действие воздуха	Ограниченный интервал рН; солевая ошибка	Неточная функция рН; неполная обратимость	Непостоянство асимметрического потенциала; высокое сопротивление; щелочная ошибка
Мешающие факторы	Окислители; органические вещества, способные к восстановлению; ионы благородных металлов; SO ₂ ; CN	Белки, некоторые амины	Некоторые окислители; ионы меди; анионы оксикислот	Некоторые коллоидные растворы; фториды; отложения на поверхности электрода

2.3. Модификация хингидронного электрода полимерным композитом

Берту и Кунц [102] определили растворимость S хингидрона в воде при 15, 25 и 30°C и константу диссоциации K_Q хингидрона на хинон и гидрохинон (Табл. 6) (17):

$$K_Q = \frac{a_{H_2Q} a_Q}{a_{QH_2Q}} \approx \frac{\alpha^2 S}{1 - \alpha} \quad (17)$$

где α – степень диссоциации.

Значения указанных величин приведены в табл. 1, из которой видно, что в 1 л чистой воды при 25°C растворяется ~4г твёрдого хингидрона, причём почти 93% от этого количества диссоциирует на компоненты. Розенталь, Лорч и Хаммет [103] изучали сложную кинетику электрохимического окисления гидрохинона и восстановления хинона.

Табл. 6. Растворимость и константа диссоциации хингидрона.

Температура, °C	Растворимость, моль/л	K_Q
15	0,01224	0,223
25	0,01870	0,259
35	0,02788	0,291

Первоначально, для оценки эффективности, использовали классический хингидронный электрод. В качестве исследуемых растворов использовалась серия буферных растворов, приготовленных из стандарт-титров со значениями рН 1.65, 4.01, 6.86, 9.18.

С помощью рН-метра «ИТАН» был проведён потенциметрический анализ с использованием стеклянного и хингидронного электродов в качестве потенциалопределяющих, и хлорид-серебряного, как электрод сравнения.



Рис. 6. Хингидрон $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

При измерениях хингидронным электродом, в 30 мл исследуемого раствора добавляли кристаллический хингидрон (Рис. 6) в количестве, достаточном для образования насыщенного раствора.

В Табл. 7 приведены результаты измерения рН.

Табл. 7. Результаты измерения рН стеклянным и классическим хингидронным электродом ($\alpha=0,05$, $n=8$, $T=20.3 \pm 0.15^\circ C$).

Значение рН	СЭ/ХСЭ Е, В	ΔX	ХГ/ХСЭ Е, В	ΔX
1,65	0,2725	0,0036	0,3907	0,0085
4,01	0,1307	0,0066	0,2571	0,0101
6,86	-0,0323	0,0012	0,1005	0,0127
9,18	-0,1657	0,0027	0,0493	0,0140

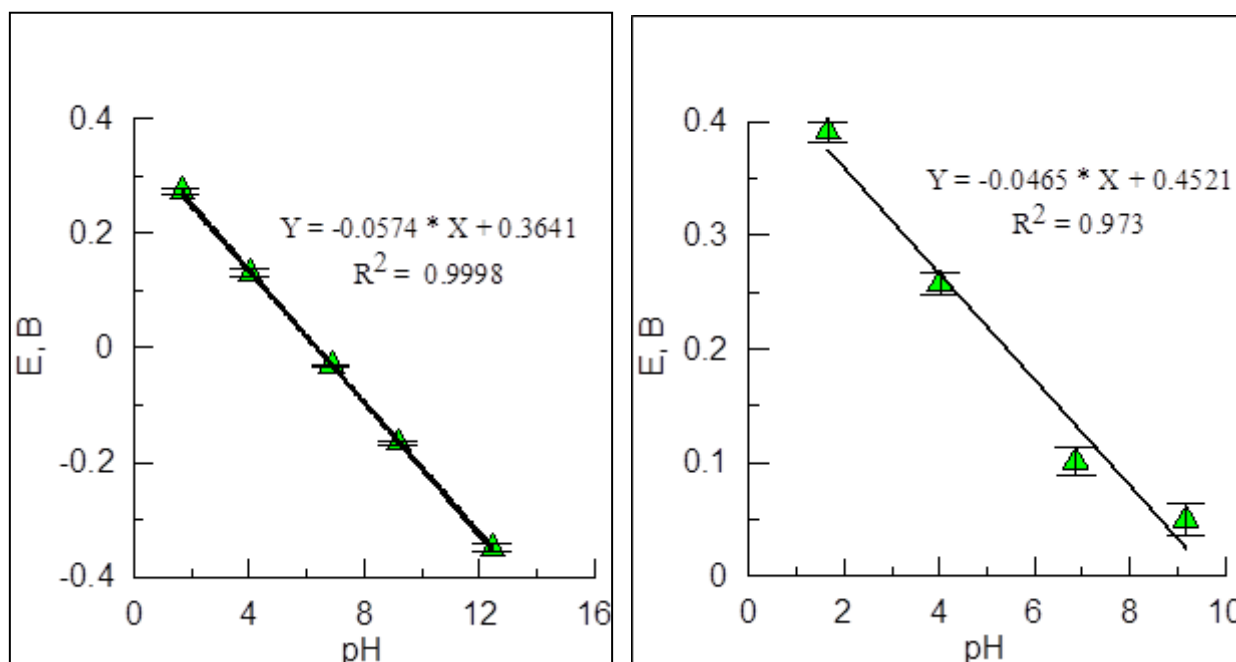


Рис 7. Сравнение зависимости потенциала E стеклянного и классического хингидронного электродов от pH.

Согласно полученным результатам (Рис. 7), при определении pH с использованием хингидронного электрода зависимость E от pH становится нелинейной, при $\text{pH} > 7$. Таким образом, при использовании ХГЭ, исключается возможность точного измерения pH в щелочной области.

Использование хингидронного электрода в качестве pH-чувствительного датчика при проведении коррозионного мониторинга требует разработки датчика, обладающего повышенными прочностными характеристиками и удобного в использовании.

2.3.1. Изучение возможности расширения измеряемого диапазона pH

Основным недостатком классического хингидронного электрода является ограничение диапазона измерений pH растворами со значением водородного показателя, меньше 8 (Рис 5.). Из литературы [49] известно, что это ограничение связано с изменением растворимости гидрохинона в щелочных растворах и его селективным растворением из хингидрона. Добавление насыщенного раствора хингидрона в исследуемый раствор позволяет устранить указанный недостаток, так как при этом появляется возможность контролировать содержание

гидрохинона на уровне, меньше его равновесной концентрации. В результате, хингидрон находится в исследуемом растворе в полностью растворённом состоянии, и при рН раствора > 8 не происходит изменения соотношения активности хинона и гидрохинона, поэтому линейность отклика сохраняется (рис. 8). Таким образом, использование ненасыщенного раствора хингидрона позволяет расширить диапазон измерений в щелочную область (Табл. 8).

Табл. 8. Результаты измерения рН хингидронным электродом с использованием ненасыщенного раствора ($\alpha=0,05$, $n=8$).

Значение рН	ХГ/ХСЭ E, В	ΔX
1,65	0,4174	0,0255
4,01	0,2675	0,0146
6,86	0,0813	0,0179
9,18	-0,0551	0,0165

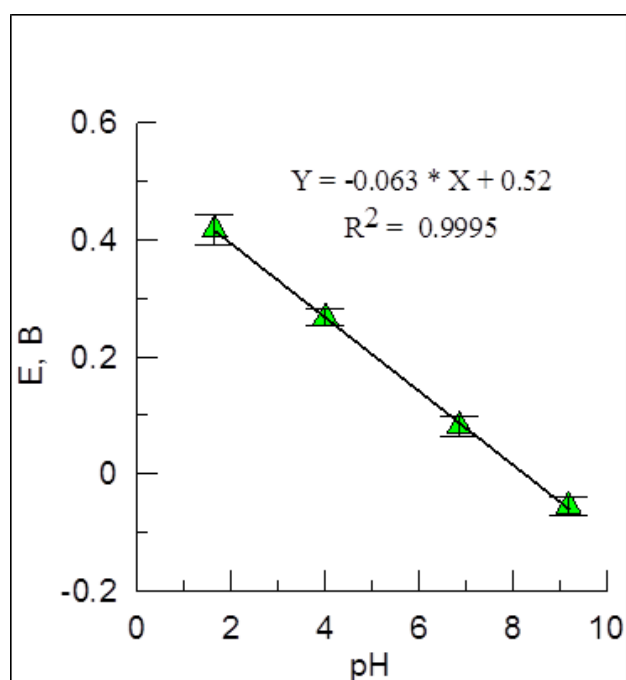


Рис. 8. Зависимость потенциала E хингидронного электрода с использованием ненасыщенного раствора от рН.

Из графика видно, что точность измерения рН с использованием ненасыщенных растворов хингидрона сравнима с точностью измерений стеклянным электродом (Рис. 7,8).

Следует отметить, что добавление насыщенного раствора хингидрона в объект исследования имеет некоторые недостатки. Прежде всего, это возможность изменения рН в результате разбавления, а также плохая сохранность раствора хингидрона за счёт окисления гидрохинона кислородом воздуха.

2.4. Разработка композитного электрода на основе полимерной матрицы

Таким образом, для успешного применения хингидронного электрода в щелочной области необходимо обеспечение дозировки хингидрона в исследуемый раствор, при которой происходит образование ненасыщенного раствора. Этого можно добиться введением хингидрона в полимерную матрицу с последующим обновлением поверхности перед каждым измерением.

После изучения литературы по данной тематике, был сконструирован композитный датчик, для изготовления которого использовались: эпоксидная смола ЭДП-1 для придания прочности и дозировки хингидрона в раствор, графит для улучшения проводимости и кристаллический хингидрон.

В целях определения наилучшего соотношения исходных материалов для заливки датчика был приготовлен ряд образцов ХУЭ (Табл. 9):

Табл. 9. Соотношение исходных материалов для датчика.

№ образца	Объёмное соотношение: графит, хингидрон, эпоксидная смола
1	1:1:1
2	1:2:1
3	2:1:1
4	1:1:2
5	1:2:2
6	2:1:2
7	1:1:4
8	1:2:4
9	2:1:4

Для обеспечения равномерной смачиваемости и гомогенизации (равномерного перемешивания) всех компонентов смеси использовали вышеописанные объёмные соотношения.

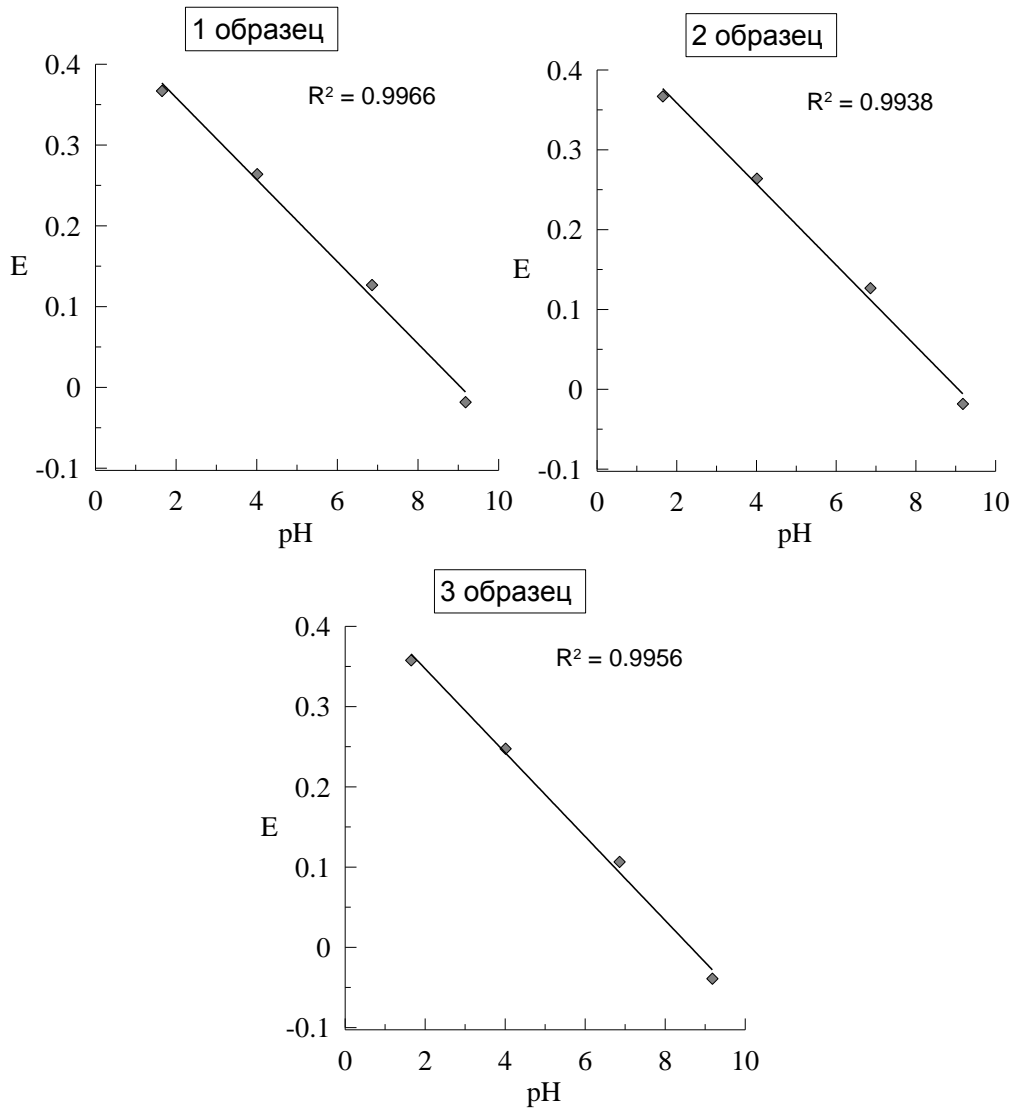


Рис. 9. Композитный хингидронный датчик. Партия 1. Объёмное соотношение компонентов 1:1:1, 1:2:1, 2:1:1.

При измерении pH первой партией ХУЭ наблюдалась систематическая нелинейность градуировочной характеристики (Рис. 9). Коэффициент детерминации лучшего измерения составил 0,9966.

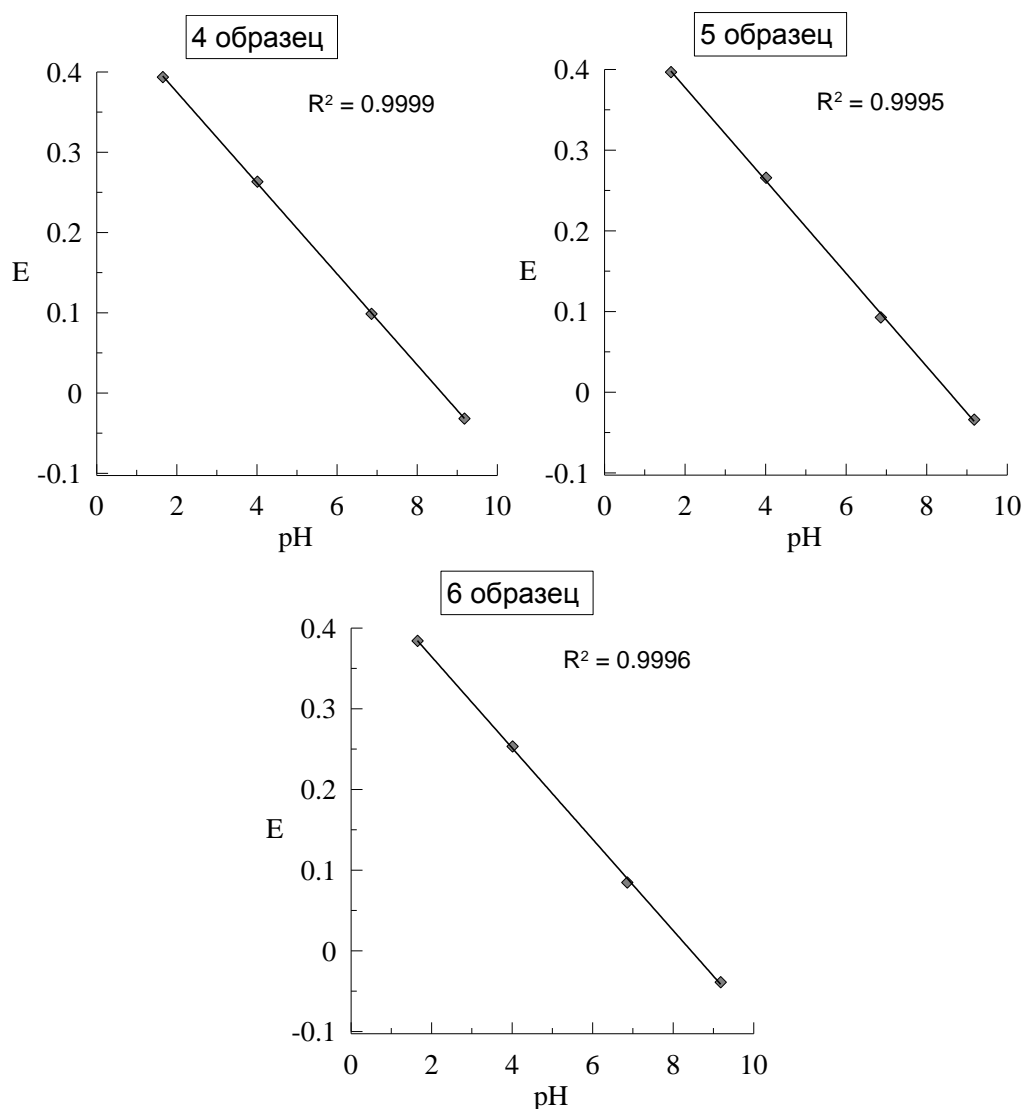


Рис. 10. Композитный хингидронный датчик. Партия 2. Объемное соотношение 1:1:2, 1:2:2, 2:1:2.

Таким образом, был определен оптимальный состав композитного электрода на основе эпоксидной смолы и его характеристики. Затем, для упрощения процесса обновления поверхности датчика и дозировки хингидрона в раствор были проверены более пластичные матрицы. Также, было замечено, что эпоксидная смола разных марок и разных партий имеет разный химический состав и может вносить погрешность в определение pH до $\pm 0,2$ ед.

После анализа доступных композитных материалов, были отобраны наиболее перспективные с точки зрения химической инертности и прочностных характеристик. Были использованы: эпоксидная смола ЭДП-2, пентэласт, акриловый герметик.

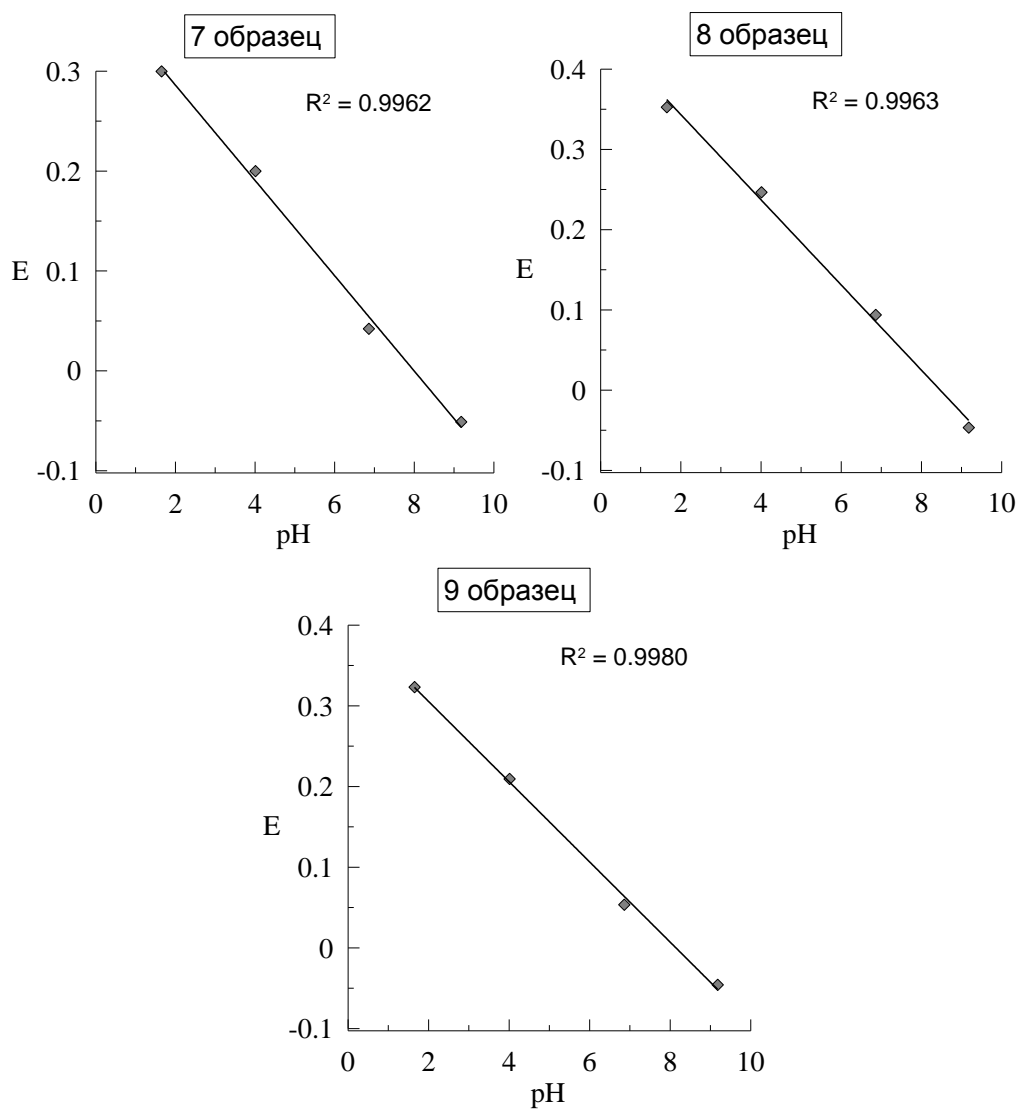


Рис. 11. Композитный хингидронный датчик. Партия 3. Объёмное соотношение 1:1:3, 1:2:3, 2:1:3.

Табл. 10.: Результаты измерения pH композитным хингидронным датчиком ($\alpha=0,05$, $n=8$).

	1,65	4,01	6,86	9,18
Эпоксидная смола (E, ΔX)	0,402±0,015	0,265±0,017	0,095±0,021	-0,043±0,03
Пентэласт (E, ΔX)	0,398±0,042	0,248±0,034	0,135±0,026	0,047±0,029
Акриловый герметик (E, ΔX)	0,376±0,019	0,268±0,021	0,109±0,027	-0,038±0,025

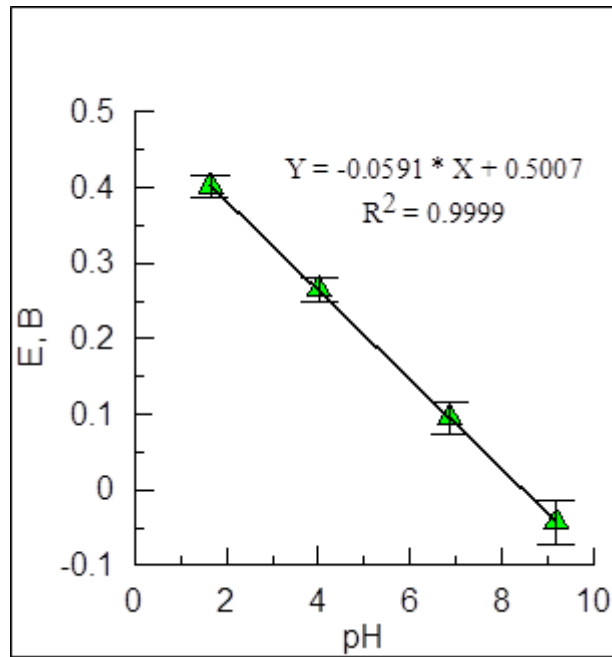


Рис. 12. Зависимость потенциала E от pH при использовании композитного хингидронного датчика на основе эпоксидной смолы.

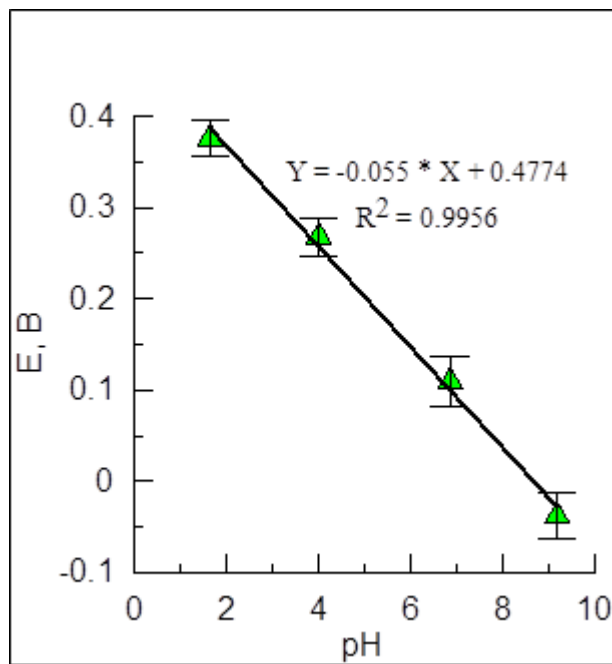


Рис. 13. Зависимость потенциала E от pH при использовании композитного хингидронного датчика на основе акрилового герметика.

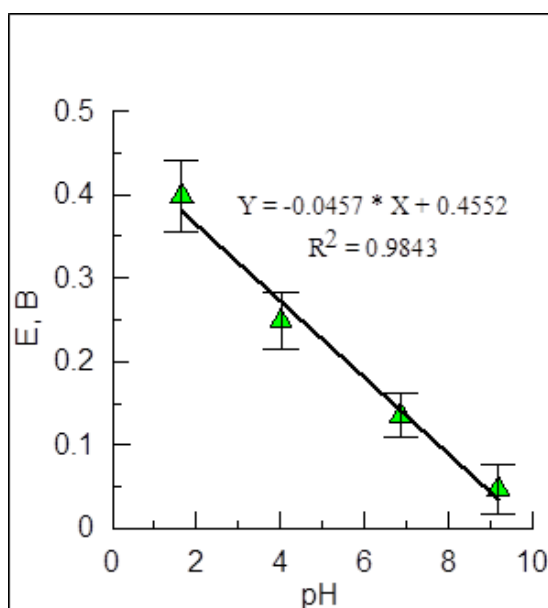


Рис. 14. Зависимость потенциала E от pH при использовании композитного хингидронного датчика на основе пентэласта.

Композитные хингидронные датчики на основе силикона и пентэласта в тех же условиях показали схожий результат (Рис. 12–14). Погрешность лучших образцов при проведении измерения водных растворах не превышает $\pm 0,1$ ед. pH. Таким образом, существует возможность выбора матрицы для различных вариантов технического исполнения датчика.

Для анализа работы датчика в целях мобильного коррозионного мониторинга были выбраны образцы почвы с заведомо известной кислотностью. Для проверки были использованы кислые, щелочные и нейтральные почвы.

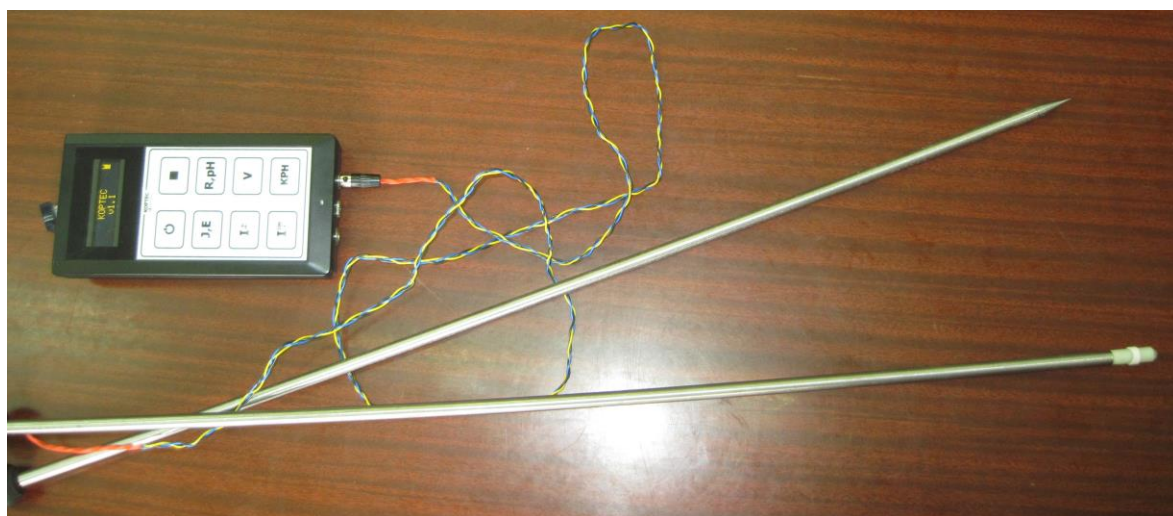


Рис. 15. Прибор для определения параметров коррозионной активности почв «Кортес».

Композитный хингидронный датчик был изготовлен в виде опытного образца, который можно использовать в составе устройства для мобильного коррозионного мониторинга (Рис 15). Платиновая фольга, обеспечивающая контакт, залитая эпоксидной смолой находится в центре композитного хингидронного датчика цилиндрической формы. Датчик выполнен в виде навинчивающегося наконечника на щуп-удлиннитель (Рис. 16).

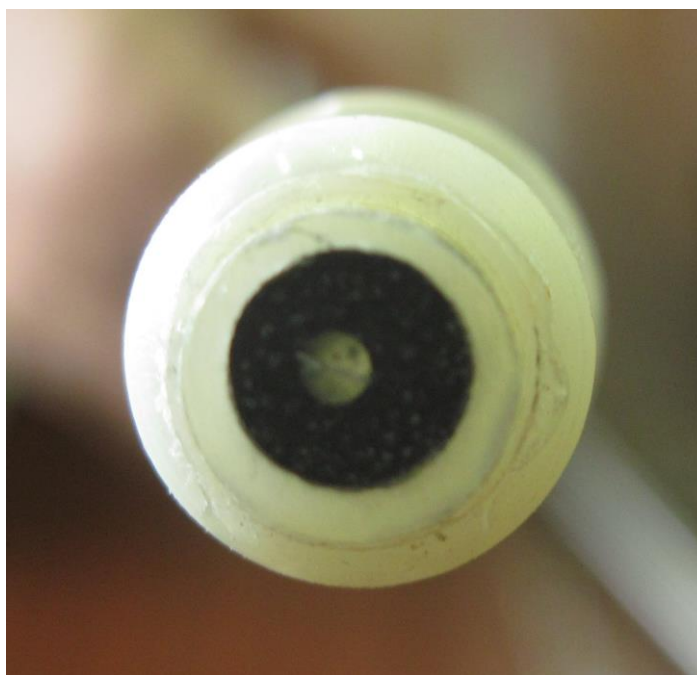


Рис. 16. Торцевая часть композитного хингидронного датчика.

Сравнивая результаты измерения рН почвы датчиком на основе стеклянного электрода и композитным хингидронным датчиком, можно сделать вывод о непригодности последнего, особенно в щелочной области. Из Табл. 11 видно, что показания ХГЭ тем более отличаются от показаний СЭ, чем более щелочная среда.

Такое поведение хингидронного электрода в щелочной среде объясняется окислением хингидрона и его кислотной диссоциации. Также, корректной работе ХГЭ мешает сложный химический состав почвы, который вступая в реакцию с хиноном и гидрохиноном, смещает баланс их концентраций, что вызывает дрейф потенциала электрода. Например, солевая ошибка, также влияющая на степень диссоциации гидрохинона, может увеличить погрешность измерения до ± 1 ед. рН.

Табл. 11: Сравнение результатов измерения рН почв стеклянным и хингидронным электродами ($\alpha=0,05$, $n=8$).

	СЭ	ХГЭ
К-1	5,25±0,06	5,31±0,25
К-2	5,89±0,08	5,60±0,29
К-3	6,50±0,09	6,22±0,31
Н	7,24±0,12	6,75±0,26
Щ-1	8,33±0,08	7,73±0,32
Щ-2	8,00±0,16	7,61±0,45
Щ-3	8,44±0,08	7,69±0,48

2.4. Модификация сурьмяного электрода полимерным композитом

Классический сурьмяный электрод, применяющийся при потенциометрическом определении рН среды, представляет собой брусок сурьмы, отлитый на воздухе [49]. Были получены удовлетворительные результаты на буферных растворах (Табл. 12), относительно стеклянного электрода (Рис. 17). При этом, прочностные характеристики и простота в эксплуатации датчика на основе сурьмы значительно превосходили аналог на основе стеклянного электрода.

Табл. 12. Результаты измерения рН сурьмяным электродом ($\alpha=0,05$, $n=3$).

рН Буферного р-ра	Е Sb электрода	ΔX
4,01	-0,180	0,0117
6,86	-0,344	0,0063
9,18	-0,452	0,0131

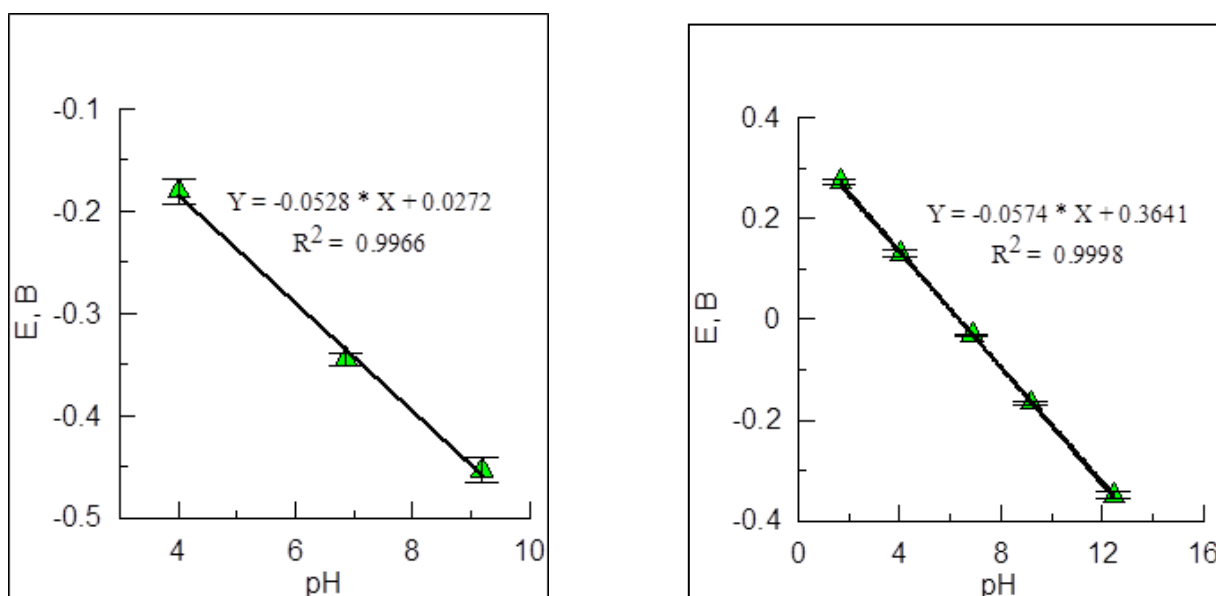


Рис. 17. Сравнение сурьмяного и стеклянного электродов.

С точки зрения метрологических характеристик сурьмяного электрода, также, как и в случае с хингидронным, корреляция с результатами измерения стеклянным электродом наблюдается в кислой и нейтральной областях (Табл. 13).

Также, попытки использования сурьмы в полевых условиях показали неудовлетворительную надежность датчиков, сделанных на ее основе, в силу хрупкости чистой сурьмы по причине крупнокристаллической структуры. Таким образом, для оптимальной работы в полевых условиях необходима модификация сурьмяного электрода с целью увеличения его прочностных характеристик [104,105].

Табл. 13. Сравнение результатов измерения рН почв стеклянным и сурьмяным электродами ($\alpha=0,05$, $n=3$).

	СЭ	Δ СЭ	SbЭ	Δ (SbЭ)
К-1	5,2527	0,1141	5,2439	0,0611
К-2	5,8943	0,0270	5,7913	0,0853
К-3	6,5087	0,0459	6,175	0,0135
Н	7,8099	0,1314	6,8026	0,1290
Щ-1	9,3397	0,0167	8,7228	0,1097
Щ-2	8,0065	0,0464	7,0179	0,2955
Щ-3	8,4421	0,0549	7,2486	0,0141

2.4.1. Попытка создания композитного сурьмяного датчика

Для достижения необходимых прочностных характеристик сурьмяного датчика, было принято решение о модификации SbЭ композитным материалом. Основным требованием, предъявляемым к композитным материалам являлась химическая инертность. Эпоксидная смола, пентэласт и акриловый силиконовый герметик были использованы в качестве матрицы, наполнителем которой была металлическая сурьма. Для улучшения проводимости был использован графитовый порошок фракции 0,1–0,3 мм.

Табл. 14. Объемное соотношение компонентов датчика.

Сурьма	Графит	Связующее
1	0,5	1
1	1	1
1	0,5	2
1	1	2
1	0,5	3
1	1	3

Металлическая сурьма, измельчённая до фракции 0,2–0,5 мм смешивалась с графитовым порошком и композитным материалом. В процессе исследования были использованы различные соотношения компонентов смеси (Табл. 14).

В ходе проверки работоспособности датчика был выявлен дефект полученных образцов, заключающийся в высоком сопротивлении полученного материала. Образец объёмом 1 см³ обладал сопротивлением более 1 МОм. Также, сопротивление различалось по всей поверхности образца. Наилучший результат был получен при использовании максимальной доли графита в смеси. При этом, минимальная погрешность измерения составила более 2 ед. рН. Прделанная работа показала неэффективность измельчения сурьмы. По-видимому, это связано с окисдированием частиц порошка сурьмы, что вызывает существенное увеличение сопротивления порошка. На это указывает тот факт, что при

расстоянии между контактами мультиметра 1 см, сопротивление в среде сурьмяного порошка составляло более 10 МОм.

Учитывая тот факт, что выбранные нами композитные материалы также не являлись проводниками электрического тока и лишь увеличивали общее сопротивление датчика, было решено продолжить оптимизацию сурьмяного электрода другими методами.

2.4.2. Модификация сурьмяного электрода созданием оловянно-сурьмяного сплава

Низкие прочностные характеристики являются основным технологическим недостатком сурьмы как материала. Отлитые на воздухе электроды обладают крупнокристаллической структурой, отличающейся повышенной хрупкостью. Однако от сплавов сурьмы с металлами, обладающими близкой электроотрицательностью, следует ожидать схожего с сурьмой отклика при изменении рН среды. Также такой металл должен обладать низкой химической активностью в водных средах. Требуемыми свойствами обладают такие металлы как: свинец, олово, висмут, кадмий, индий. При этом, наиболее подходящим металлом в целях коррозионного мониторинга является олово, потому как свинец и кадмий обладают высокой биотоксичностью, висмут имеет низкие прочностные характеристики, а индий существенно дороже олова при сходных характеристиках (более 200\$ за 1 кг).

Также, некоторые физические характеристики сплавов можно прогнозировать, изучая диаграммы состояния (Рис. 18–20).

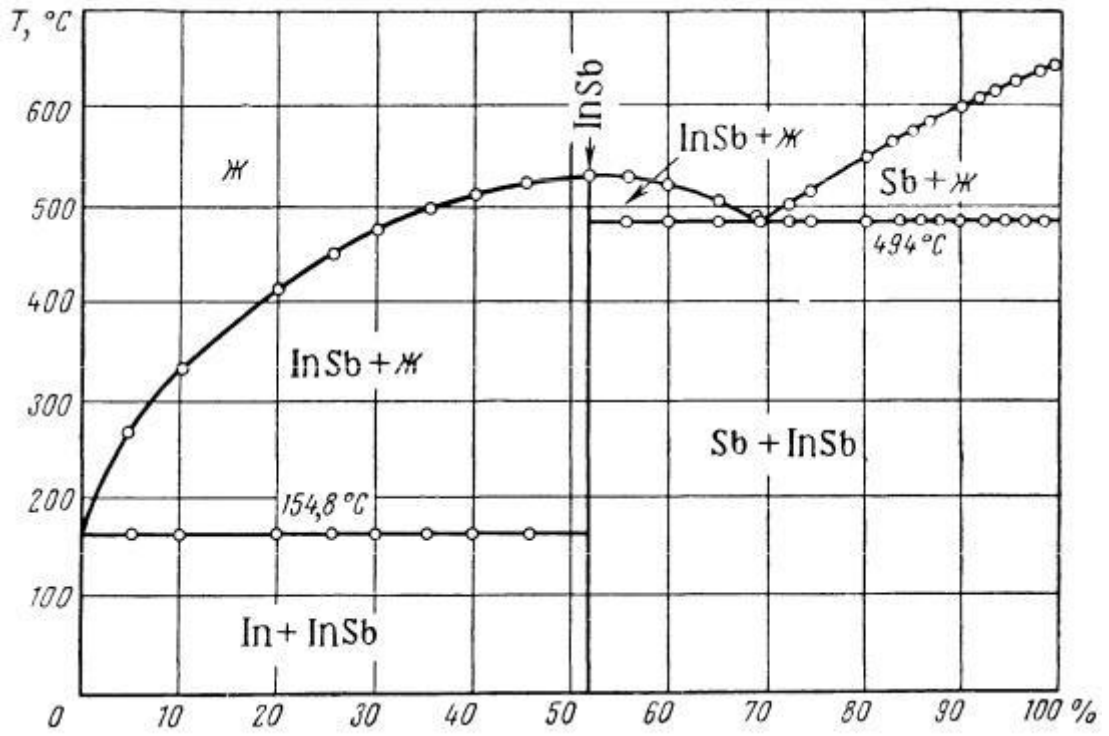


Рис 18. Диаграмма состояния системы In/Sb.

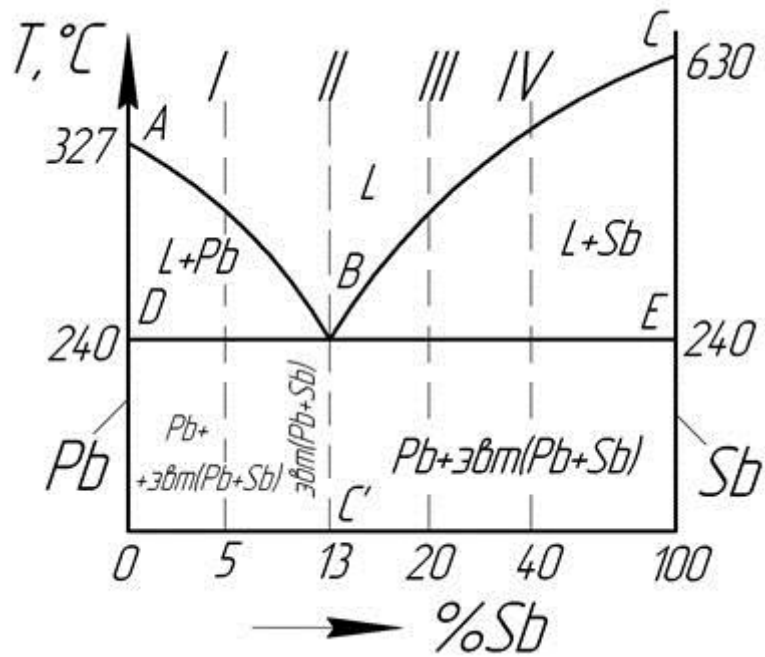


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Pb/Sb.

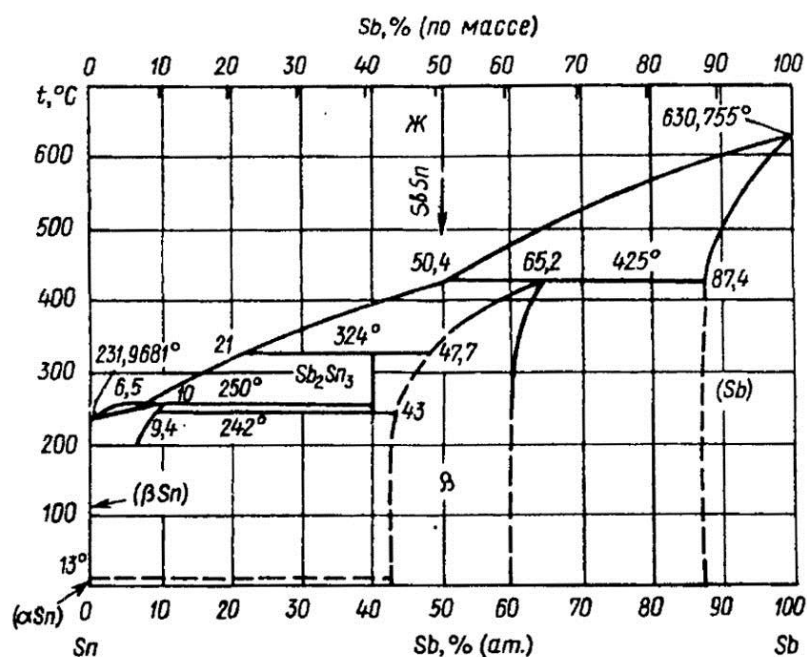


Рис 20 Диаграмма состояния системы Sn/Sb.

Из диаграммы видно, что при половинном смешивании сурьмы и олова, можно получить устойчивое состояние сурьмы – β форма.

Диаграмма системы олово – сурьма иллюстрирует возможность получения сплава, имеющего мелкокристаллическую структуру с повышенными относительно чистой сурьмы прочностными характеристиками без потери метрологических характеристик.

В процессе нагревания, и плавления, сурьма активно окисляется кислородом воздуха. При нагревании сурьмы до температур, близких к температуре плавления, появляется белый едкий дым, представляющий собой оксид сурьмы.

Температура плавления сурьмы – 630°C , а олова – 232°C . При этом, температура смеси, находящейся в жидкой форме значительно ниже. При остывании смеси образуется твердый раствор олова и сурьмы, имеющий необходимые для потенциометрического датчика прочностные характеристики.

Наибольший интерес представляет смесь в массовом соотношении Sn к Sb – 50,4 : 49,6. Для обеспечения образования твердого раствора металлов, сурьму расплавляли при $680\text{--}700^\circ\text{C}$, затем, добавляли необходимое количество

олова, и гомогенизировали полученную смесь. Существенной проблемой является активное окисление сурьмы при высокой температуре. Решением проблемы стало использование графитовых тигля с крышкой. Таким образом, в плавильной камере образуется среда, насыщенная СО, вытесняющая собой кислород, и обеспечивающая лучшее перемешивание раствора. Охлаждение проводили в двух режимах: первый - путём извлечения расплава из муфельной печи и помещения в форму, и второй - плавным охлаждением в течение суток. Долгое охлаждение способствует росту крупных кристаллов, что негативно сказывается на прочностных характеристиках образца.

Таким образом, путём естественного охлаждения до комнатной температуры был получен образец, обладающий удовлетворительными метрологическими характеристиками и достаточной прочностью для применения в полевых условиях. На основе полученных материалов был изготовлен опытный образец, который можно использовать в составе устройства для мобильного коррозионного мониторинга.

Датчик выполнен в виде наконечника с торцом конической формы (Рис. 21.). Индикаторный SbSn электрод расположен на боковой поверхности датчика. Электрод сравнения расположен внутри датчика, представляя собой ёмкость, сообщающуюся с внешней средой через мембрану (Рис. 22). Ёмкость заполнена насыщенным раствором хингидрона. В качестве контакта использован вольфрамовый стержень, заменяющий платиновый контакт. Данное решение снижает стоимость изделия без потери метрологических характеристик. Контакты обоих электродов изолированы и выведены из головной части датчика.

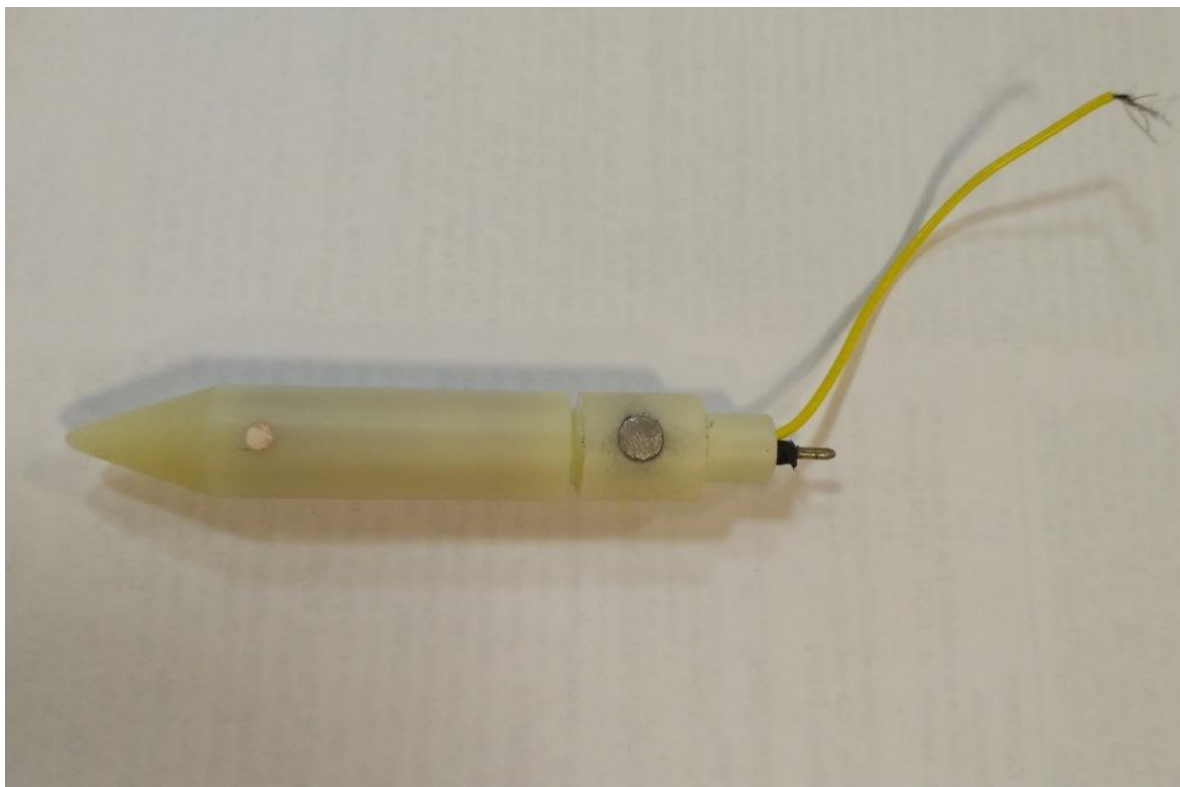


Рис. 21. Датчик для определения pH грунта на основе SbSn электрода.

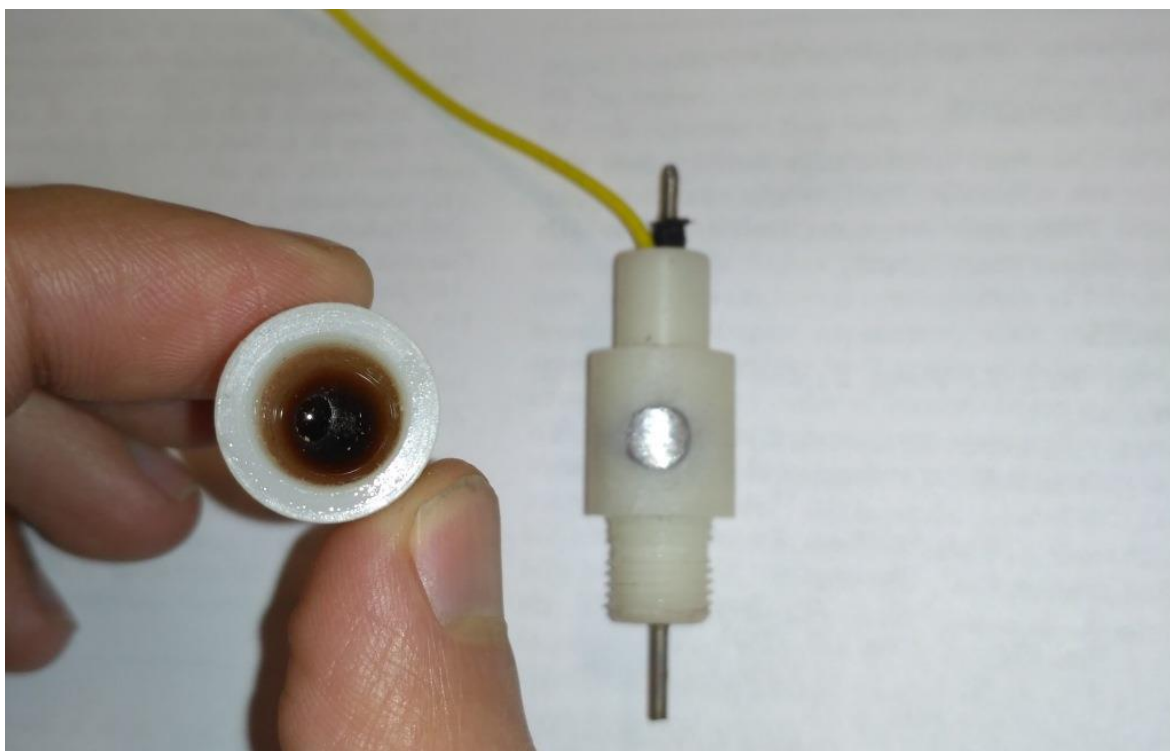


Рис. 22. Внутреннее строение SbSn датчика.

Табл. 15. Результаты определения pH буферных растворов SbSn датчиком.

pH	E, В	ΔX
4,01	-0,2854	$\pm 0,013$
6,86	-0,4369	$\pm 0,018$
9,18	-0,5547	$\pm 0,021$

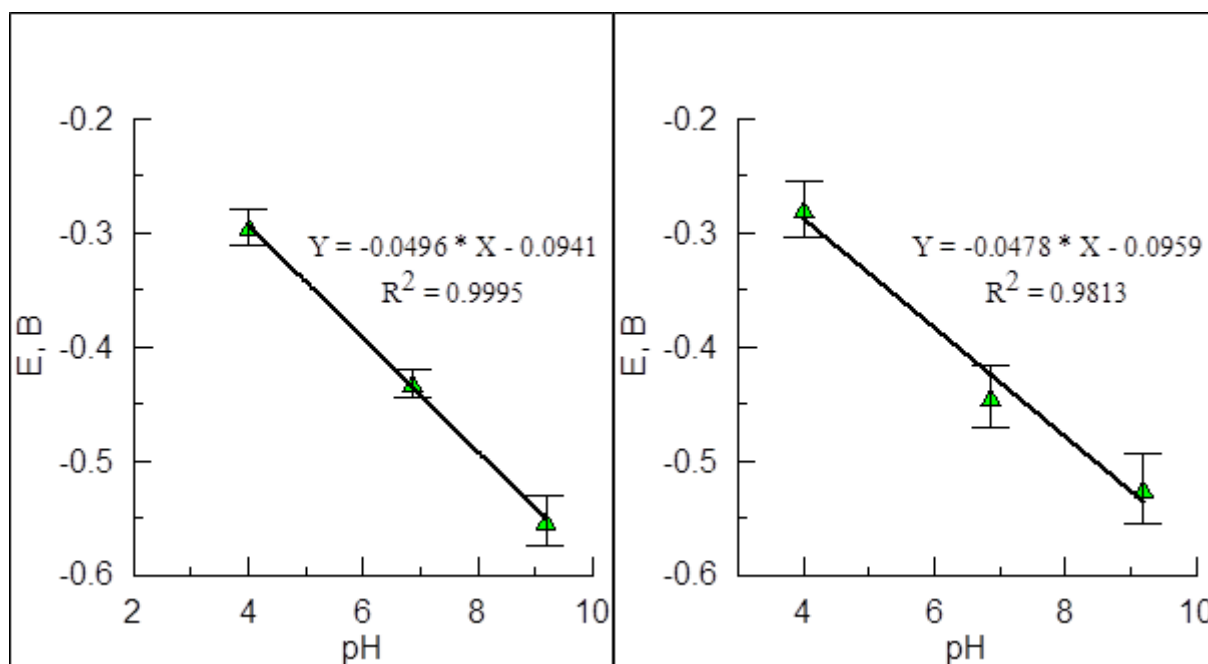


Рис. 23. Зависимость потенциала E от pH с использованием SbSn датчика. Через 20 секунд измерения и через 10 минут.

Диапазон pH почв, находящихся в контакте с магистральными трубопроводами составляет, преимущественно, 4-9 ед. pH. На основании этого, первичная проверка работоспособности датчика проводилась на буферных растворах, моделирующих данный диапазон (Табл. 15). Результаты положительно характеризуют полученный датчик (Рис. 23). Отмечено, что полученные с помощью датчика данные обладают наименьшей погрешностью при проведении измерения в течение 20 секунд. Причиной такой особенности датчика является, по видимому, активное окисление поверхности сурьмяного электрода. Улучшенные прочностные характеристики также положительно повлияли на технологические возможности обработки сплава.

Глава 3. Разработка дифференциальной схемы для определения рН различных сред

3.1. Разработка схемы

Разработка автоматизированного аналитического комплекса для контроля ключевых показателей качества почвы и управление процессом анализа является сложной задачей, что связано с необходимостью обеспечения селективности и чувствительности определения компонентов, их многообразием, а также обеспечением надежной длительной работы датчиков и сохранения их чувствительности и калибровки при приемлемой стоимости.

Главным фактором, препятствующим созданию устройств для автономного мониторинга, является отсутствие первичных измерительных преобразователей, обеспечивающих надежную длительную работу при сохранении селективности и чувствительности [86].

В настоящее время на рынке представлен широкий спектр датчиков для рН-метрии. Большинство из них учитывают зависимость потенциала от температуры [106], однако их использование предполагает обеспечение лабораторных условий для корректной работы.

Таким образом, необходим поиск датчика рН для коррозионного мониторинга, обладающего стабильностью показаний и прочностью, достаточной для эксплуатации в производственных и полевых условиях.

Также, существует проблема поиска опорного электрода сравнения, обладающего стабильным потенциалом. Наибольшее распространение в настоящее время получил хлоридсеребряный электрод [67]. Известно, что главным фактором, снижающим срок эксплуатации датчика рН является нестабильность потенциала электрода сравнения, в частности хлоридсеребряного. К его недостаткам можно отнести:

- относительно высокая скорость истечения электролита из электрода;
- благоприятная питательная среда для развития микроорганизмов;

- разбавление внутреннего раствора через керамическую мембрану, что приводит к изменению концентрации внутреннего раствора, вызывающему изменение электродного потенциала.

Таким образом, для увеличения срока службы датчика рН была предложена дифференциальная измерительная схема, которая позволяет избежать недостатков, характерных для хлоридсеребряного электрода сравнения (Рис. 24).

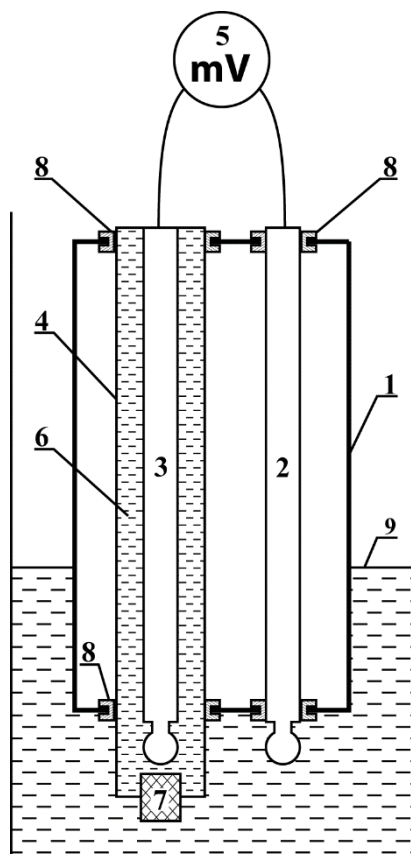


Рис. 24. Функциональная схема дифференциального датчика рН с ионоселективными стеклянными электродами.

Дифференциальный датчик для измерения рН с сурьмяными электродами содержит корпус 1, с измерительным сурьмяным электродом 2 и вспомогательным электродом сравнения 4. Измерительный сурьмяный электрод 2 и вспомогательный электрод сравнения 4 соединены со вторичным измерительным преобразователем 5. Вспомогательный электрод сравнения 4 представляет собой сурьмяный электрод 3, погруженный в раствор 6, обладающий буферной ёмкостью. Электроды закреплены в корпусе уплотнительными

элементами 7,8. Для определения значения рН корпус датчика с встроенными в него электродами помещён в анализируемую среду 9.

Датчик работает следующим образом: при его погружении в анализируемую среду на измерительном сурьмяном электроде возникает потенциал, пропорциональный значению рН. Поскольку сурьмяный электрод 3 помещён в раствор 6, имеющий буферную ёмкость, его потенциал постоянен. Пористая мембрана исключает перемешивание анализируемой среды и эталонного раствора, имеющего буферную ёмкость.

Потенциал сурьмяного электрода линейно зависит от рН (18):

$$E = E^{\circ} - b \text{ рН}, \quad (18)$$

где $E^{\circ}_{\text{ст}}$ — стандартный потенциал стеклянного электрода; $b = RT \ln 10 / F$ — коэффициент, зависящий от температуры; рН — значение рН среды

Тогда потенциал измерительного электрода равен (19):

$$E_1 = E_1^{\circ} - b \text{ рН}. \quad (19)$$

Потенциал электрода сравнения равен (20):

$$E_2 = E_2^{\circ} - b \text{ рН}_{\text{ref}}, \quad (20)$$

где рН_{ref} — потенциал электрода сравнения.

Поскольку индикаторный электрод и электрод сравнения одного типа, то E_1° и E_2° совпадают. Таким образом, разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения, измеряемая вторичным измерительным преобразователем, определяется следующим соотношением (21):

$$E = b(\text{рН}_{\text{ref}} - \text{рН}). \quad (21)$$

Поскольку раствор, обладающий буферной ёмкостью, имеет известный рН, то исключается необходимость калибровки электродов по серии буферных растворов. В качестве раствора, обладающего буферной ёмкостью, нами был использован фосфатный буфер (Калий дигидрофосфат KH_2PO_4 + Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 — рН=6,86), обладающий высокой стабильностью.

Для проверки стабильности потенциала фосфатного буферного раствора проводилось последовательное разбавление (Рис. 25) было установлено, что дрейф потенциала в процессе разбавления оставался минимален.

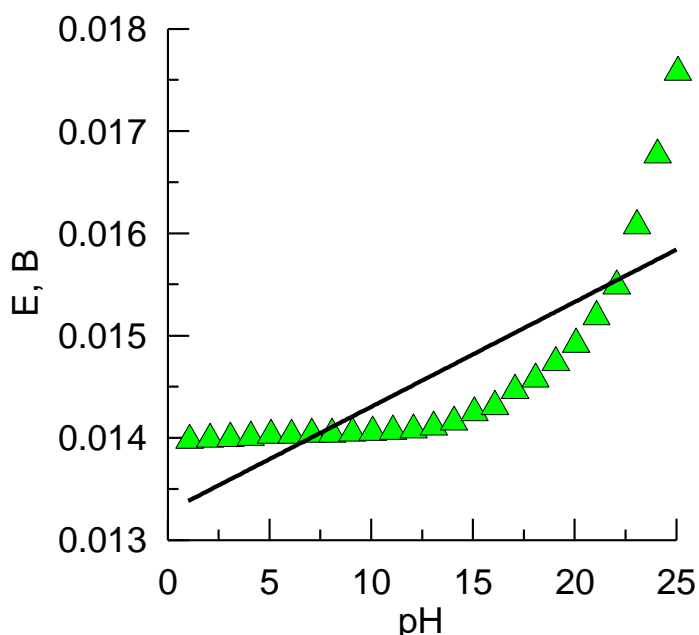


Рис. 25. Зависимость потенциала E стеклянного электрода от разведения дистиллированной водой.

Из графика видно, что 25-кратное разбавление буферного раствора вызывает изменение потенциала не более чем на 5 мВ, что соответствует 0,08 единиц, что положительно характеризует возможность его использования для внутреннего стандарта SbSn датчика.

Коэффициент b является единственным параметром, используемым при пересчёте потенциала E в pH. Крутизна градуировочной характеристики b , зависит от температуры, влияние которой может быть учтено во вторичном измерительном преобразователе.

Калибровка дифференциального датчика для измерения pH с сурьмяными электродами может быть выполнена по одной точке. Для этого устройство погружают в анализируемую среду с известным значением pH и измеряют значение разности потенциалов между измерительным сурьмяным электродом и

вспомогательным электродом сравнения E . После чего вычисляют коэффициент b (22):

$$b = \frac{E}{\text{pH}_{\text{ref}} - \text{pH}}. \quad (22)$$

При использовании в качестве первичного измерительного преобразователя сурьмяного электрода, измерительная схема должна удовлетворять ряду условий. На входе необходимо использование операционных усилителей с входным сопротивлением более 10 ГОм, малыми токами утечки. В качестве входного усилителя был выбран AD8606. Упрощенная принципиальная измерительная схема дифференциального датчика рН представлена на Рис. 26.

Измерительный электрод подключен к неинвертирующему входу операционного усилителя AD8606. Электрод сравнения соединен с выходом операционного усилителя, потенциал которого относительно потенциала внутренней земли составляет половину питающего напряжения. После RC цепочки с частотой среза 20 Гц отфильтрованный сигнал подается на вход аналогово-цифрового преобразователя AD1115. По шине I2C микроконтроллер получает цифровой сигнал, соответствующий разности потенциалов между индикаторным и электродом сравнения.

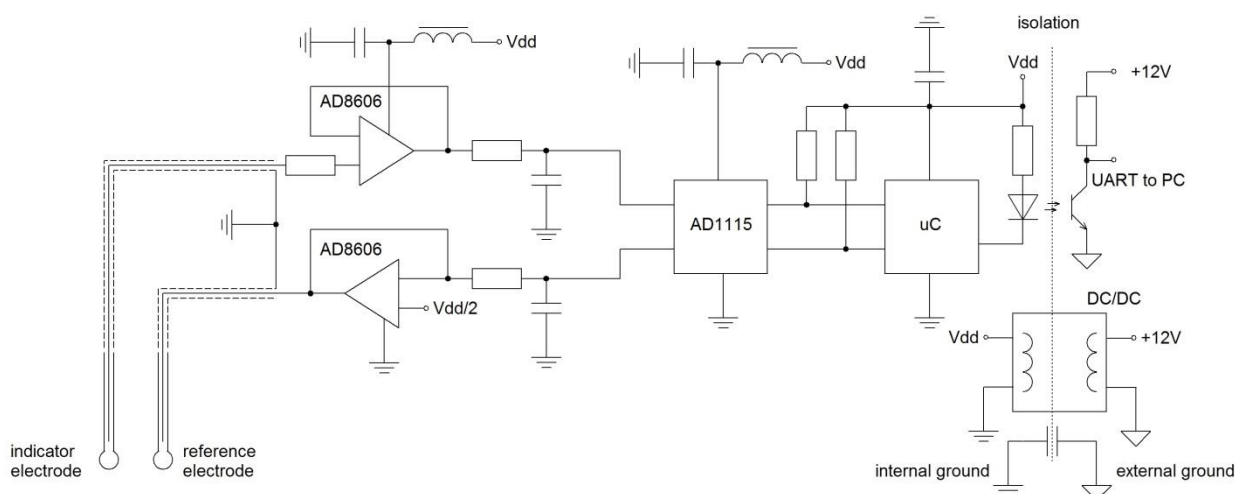


Рис. 26. Упрощенная принципиальная электрическая схема дифференциального датчика для измерения рН.

Для учета температурной зависимости электродвижущей силы датчик имеет канал измерения температуры на цифровом термодатчике DS1820. По измеренным значениям разности потенциалов и температуры микроконтроллер вычисляет рН по уравнению (23):

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{ref}} - \frac{298E}{b'T}, \quad (23)$$

где b' – экспериментально полученная крутизна градуировочной характеристики при температуре 298К.

Полученный результат передается по UART на компьютер через оптопару, которая обеспечивает гальваническую развязку внутренней и внешней земли. Изолирующий источник питания преобразует входное напряжение 12 В в выходное 7 В, затем это напряжение поступает на линейный стабилизатор 7805 для формирования напряжения питания 5 В аналоговых и цифровых цепей V_{dd} . Для уменьшения электромагнитных шумов точки внутренней и внешней земли соединены емкостной связью.

При калибровке устройства для повышения точности определения b необходимо, чтобы разность рН анализируемого раствора и pH_{ref} максимальной. Например, при внутреннем растворе $\text{pH}_{\text{ref}} = 6,86$ для калибровки можно использовать буферные растворы 1,65 или 12,43 рН.

3.2. Выбор электрода сравнения

На этапе оптимизации полученного датчика в качестве электрода сравнения был предложен хингидронный электрод в качестве замены сурьмяному. Потенциал сурьмяного электрода склонен к постоянному изменению в течение продолжительного времени. С этой точки зрения, при обеспечении отсутствия доступа кислорода во внутреннюю камеру с буферным раствором, хингидронный электрод обладает неоспоримым преимуществом в стабильности потенциала.

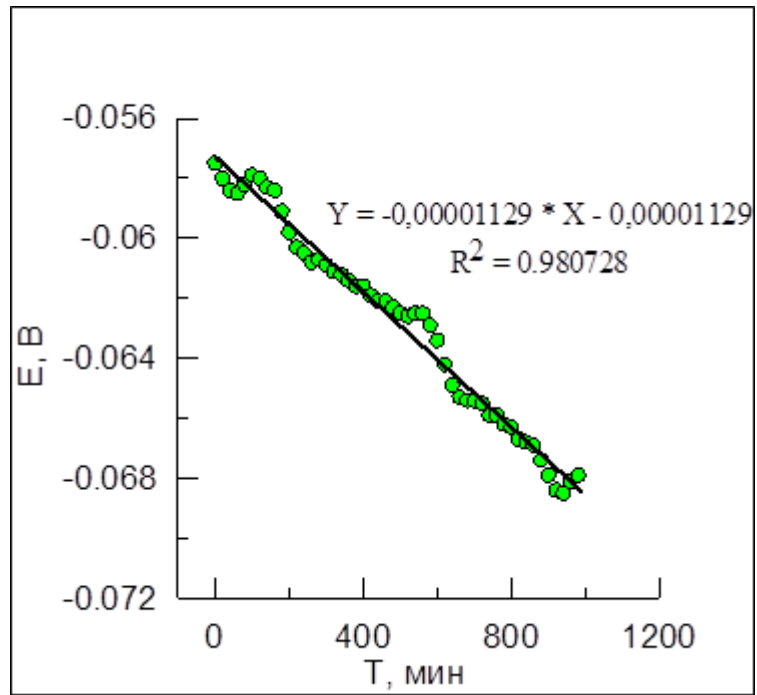


Рис. 27. Динамика изменения потенциала ХГЭ с W контактом в зависимости от времени.

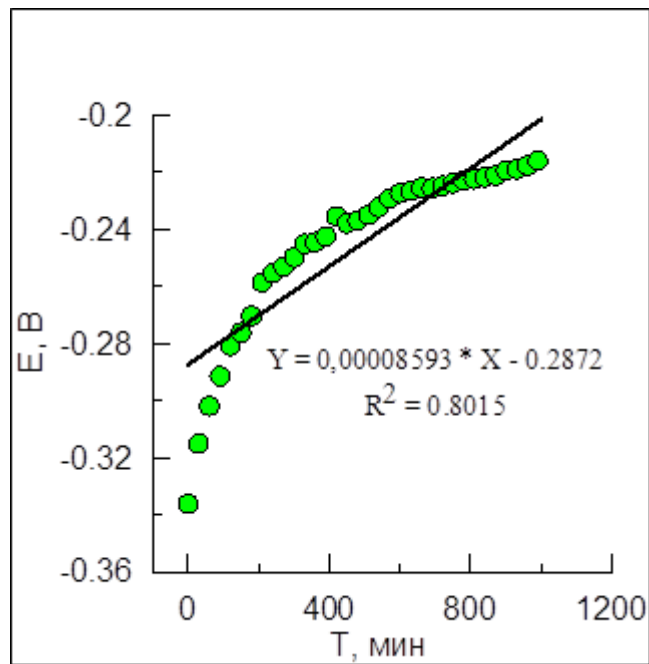


Рис. 28. Динамика изменения потенциала SbЭ в зависимости от времени.

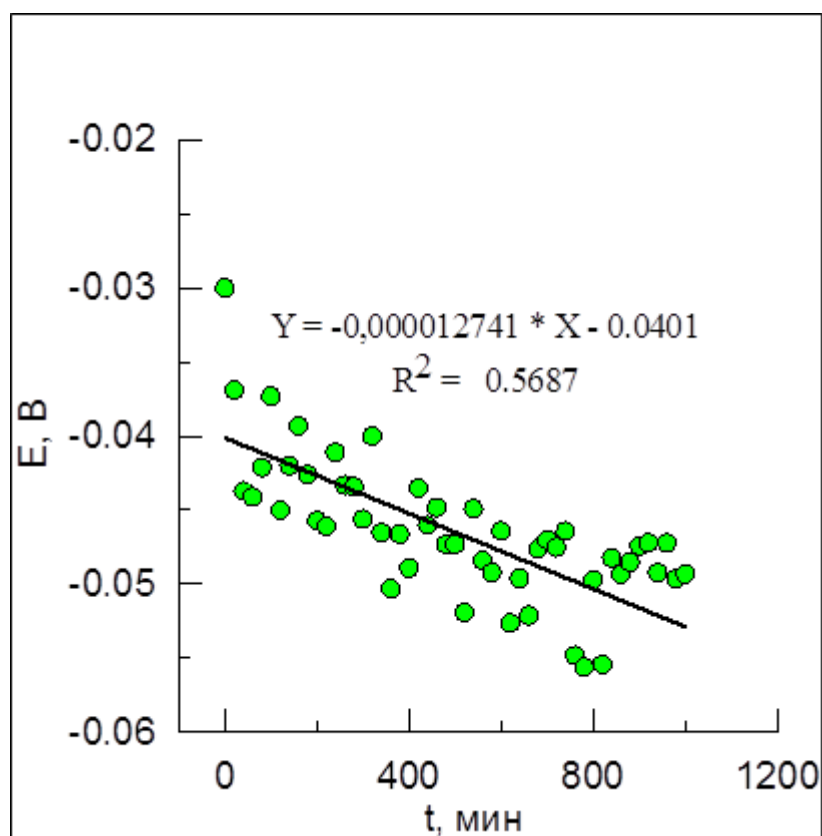


Рис. 29. Динамика изменения потенциала СЭ в зависимости от времени.

Из графиков (Рис. 27–29) видно, что изменение потенциала электрода сравнения на основе хингидронного электрода с вольфрамовым контактом при проведении длительного измерения минимально и соответствует аналогичной характеристике стеклянного электрода.

3.3. Аппробация SbSn датчика

Табл. 16. Результаты определения E буферных растворов SbSn электродом.

рН	E, В	ΔX
4,01	-0,2154	$\pm 0,013$
6,86	-0,3489	$\pm 0,018$
9,18	-0,4457	$\pm 0,021$

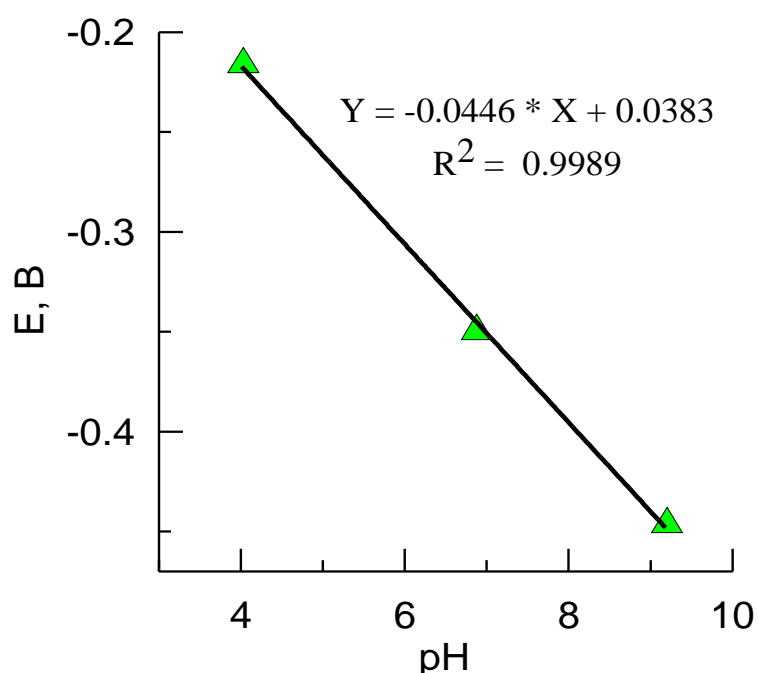


Рис. 23. Зависимость потенциала E SbSn электрода от pH буферных растворов.

График иллюстрирует удовлетворительные результаты анализа водных растворов, по сравнению с датчиком на основе стеклянного электрода (Табл. 16).

Используя почву с заранее известным значением pH, измеренным датчиком на основе стеклянного электрода, была проведена проверка метрологических характеристик SbSn датчика при применении непосредственно в грунте.

Табл. 17. Результаты измерения pH грунта SbSn датчиком в сравнении со стеклянным электродом.

	СЭ	SbSnЭ	СЭ	SbSnЭ
1	4,389	4,645	4,375	4,632
2	4,415	4,523	4,386	4,496
3	4,408	4,502	4,37	4,482
4	4,392	4,612	4,375	4,571
5	4,416	4,586	4,378	4,575
6	4,388	4,577	4,352	4,501
7	4,399	4,548	4,321	4,482
8	4,391	4,431	4,345	4,372
9	4,404	4,598	4,387	4,574
10	4,413	4,606	4,378	4,589
11	4,406	4,447	4,398	4,376
12	4,423	4,582	4,382	4,512
13	4,394	4,574	4,312	4,516
14	4,382	4,529	4,374	4,479
15	4,385	4,465	4,321	4,412

	СЭ	SbSnЭ	СЭ	SbSnЭ
1	7,223	7,061	7,185	7,01
2	7,259	7,165	7,196	7,154
3	7,246	7,023	7,214	7,001
4	7,183	7,299	7,1	7,2
5	7,194	6,968	7,1	6,7
6	7,225	7,146	7,2	7,0
7	7,324	7,215	7,256	7,209
8	7,298	7,131	7,016	7,124
9	7,181	7,225	7,096	7,195
10	7,163	6,984	7,012	6,912
11	7,249	6,957	7,214	6,875
12	7,232	7,172	7,123	7,069
13	7,177	7,028	7,096	7,003
14	7,302	7,316	7,285	7,285

15	7,295	6,992	7,156	6,842
	СЭ	SbSnЭ	СЭ	SbSnЭ
1	8,638	8,296	8,596	8,213
2	8,564	8,367	8,463	8,296
3	8,443	8,248	8,394	8,192
4	8,365	8,471	8,3	8,4
5	8,507	8,023	8,5	7,9
6	8,618	8,567	8,5	8,5
7	8,455	8,466	8,394	8,365
8	8,392	8,289	8,263	8,175
9	8,631	8,483	8,564	8,396
10	8,669	8,162	8,593	8,052
11	8,573	8,197	8,452	8,063
12	8,357	8,353	8,254	8,213
13	8,592	8,072	8,496	8,063
14	8,681	8,469	8,563	8,375
15	8,356	8,254	8,263	8,123

Табл. 18. Основные метрологические характеристики SbSn датчика.

№	X_{cp}	σ_r	$\sigma_r, \%$	$\sigma_{Rл}$	$\sigma_{Rл}, \%$	Относительное значение показателя точности $\pm\delta_{л}, \%$
1	4,52647	0,03473	0,76734	0,0696	1,5385	3,015484961
2	4,38197	0,03047	0,69535	0,0159	0,3639	0,713332978
3	7,07713	0,06548	0,9253	0,1339	1,8916	3,707589976
4	7,19403	0,07576	1,05311	0,0582	0,8095	1,586597929
5	8,2684	0,06906	0,83522	0,1595	1,9289	3,780710223
6	8,4792	0,06462	0,76206	0,122	1,4382	2,818953176

Табл. 19. Погрешности SbSn датчика.

Диапазон измерений рН, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), σ_{R_i} , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_{л}$, %
От 4 до 9 включ.	1	2	4

Исходя из данных, представленных в Табл. 17–19 можно заключить, что относительная погрешность при определении рН почв SbSn датчиком составляет 4%. Таким образом, можно заключить, что датчик обладает стабильным потенциалом электрода сравнения и требуемыми метрологическими характеристиками индикаторного электрода.

Глава 4. Разработка методики определения рН в грунтах

В настоящее время, ГОСТ 29269-91 рекомендует проведение анализа почвенной пробы в лабораторных условиях. Таким образом, обязательным этапом является процедура пробоотбора, затем проба транспортируется до места проведения лабораторного анализа. При этом существует проблема мобильного контроля рН в труднодоступных районах (например, где доставка персонала и оборудования осуществляется вертолётom). От момента пробоотбора почвы до момента её анализа в лаборатории проходит несколько суток, что не позволяет оперативно регулировать режим ЭХЗ.

Таким образом, необходимо проведение измерения рН почвы непосредственно на месте потенциального пробоотбора, *at site*. Это возможно с применением твердотельных рН датчиков, способных работать в механически агрессивной среде. Полученный датчик подходит для решения данной задачи.

4.1. Исследование зависимости рН почвы от длительности экстракции

Для корректной оценки зависимости значения рН от различных параметров, необходимо определение эффективного времени измерения, достаточного для получения воспроизводимого результата.

Время установления потенциала датчика на основе стеклянного электрода составляет около 5 минут. Для проверки возможности проведения длительных измерений рН почвы была приготовлена почвенная суспензия в соотношении 1 г почвы к 1 мл дистиллированной воды.

Данные, представленные на Рис. 24 иллюстрируют динамику изменения потенциала с течением времени. Относительная погрешность измерения через 17 часов составила 75% относительно показаний в момент установления потенциала. С течением времени, потенциал смещается в отрицательную область, увеличивая погрешность, что ставит под сомнение возможность корректного проведения длительных измерений в реальном времени.

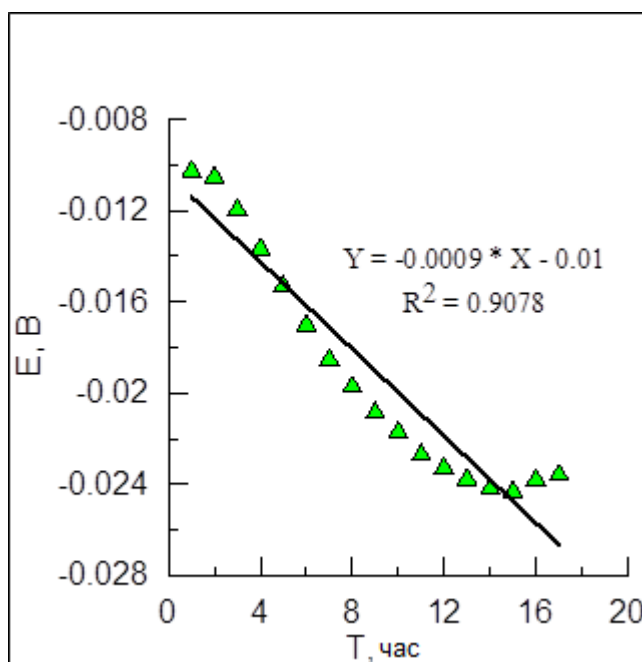


Рис. 24. Зависимость потенциала E от длительности экстракции.

4.2. Исследование зависимости рН от количества воды в почвенной суспензии.

Влажность является важнейшим параметром, изменяющим физико-химические характеристики почвы. При проведении полевых исследований, данный параметр изменяется в зависимости от времени года, метеорологического состояния окружающей среды, и пр.

Из литературы известно [110], что почва обладает буферными свойствами. То есть, при изменении влажности, степень изменения значения рН почвы зависит от содержания почвенных коллоидов, содержания гумусовых веществ, различных глин, обменно-поглощённых катионов.

При анализе почвы необходимо оценить степень влияния влажности на рН для корректного определения погрешности измерения в мобильном коррозионном мониторинге. Для этого были отобраны почвенные пробы вблизи газопровода АГРС «Апрель» – ул. Нахимова г. Томска (Район стадиона Буревестник), а также в районе поселка Самусь и села Каргасок.

В соответствии с ГОСТ 26423-85, почвенная суспензия готовится в соотношении почва/вода 1:5. Приготовленная эталонная почвенная суспензия представляла собой 10 г почвенной навески, растворённой в 50 мл

дистиллированной воды. Также были приготовлены почвенные суспензии в соотношении 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10 почва–вода.

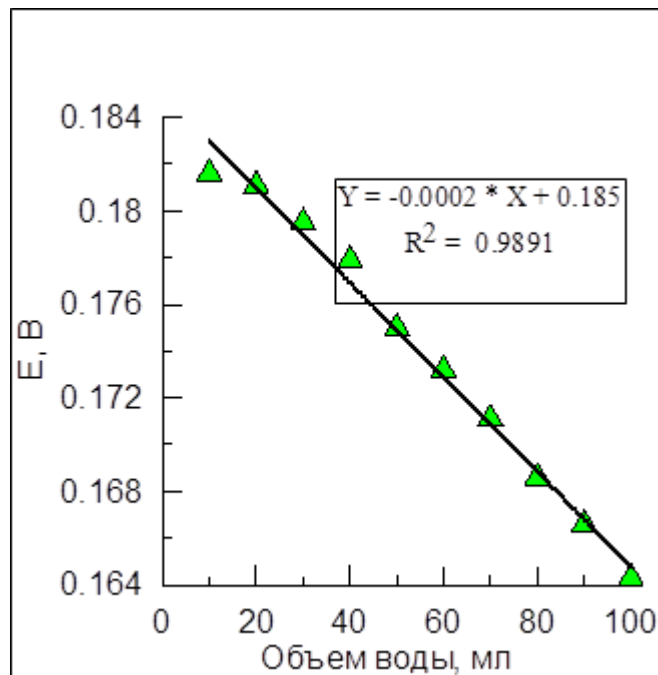


Рис. 25. Зависимость рН от количества воды в почвенной суспензии (рН почвы 4,4).

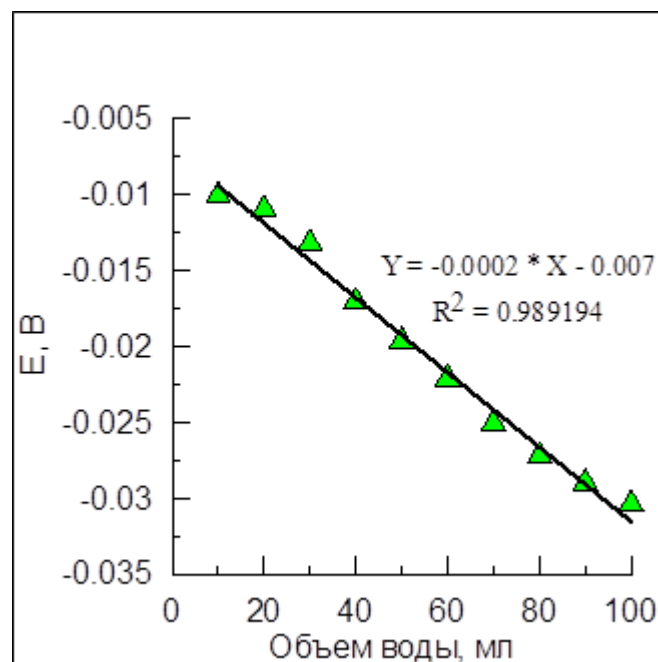


Рис. 26. Зависимость рН от количества воды в почвенной суспензии (рН почвы 7,2).

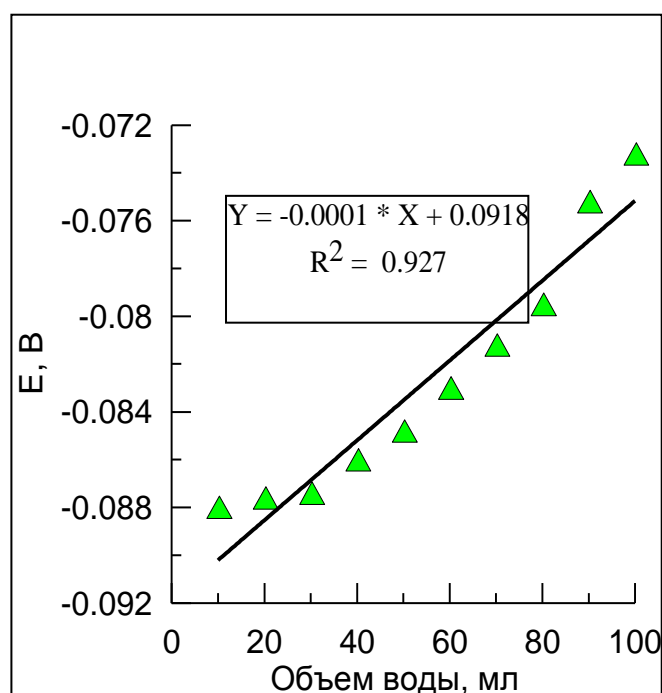


Рис. 27. Зависимость pH от количества воды в почвенной суспензии (pH почвы 8,5).

Измерения проводились аналогично предыдущим опытам на pH-метре с датчиком на основе стеклянного электрода в соответствии с ГОСТ 26423-85. Результат представлен на Рис. 25–27. Графики показывают, что двукратное разбавление рекомендованного ГОСТ соотношения вода/почва приводит к изменению потенциала стеклянного электрода до 10 мВ, что соответствует менее 0,2 ед. pH.

В зависимости от типа почвы, времени года, точки отбора, глубины отбора диапазон изменения pH почвы составляет около 1–1,5 единиц. Исходя из этого, снижаются требования, предъявляемые к точности электродной системы. Достаточной погрешностью измерения является 0,5 ед. pH.

Максимальное заглубление магистрального трубопровода составляет около двух метров. Диаметр самого трубопровода располагается в пределах одного метра. Таким образом, трубопровод контактирует с почвой на глубине не более 2 метров. В процессе монтажа трубопровода происходит нарушение и перемешивание почвенных горизонтов, что не позволяет пользоваться известными в литературе значениями pH почвы для конкретного типа и горизонта.

Согласно СНиП 2.05.06-85, в процессе прокладки трубопровода, после закапывания трубы, верхние слои почвы подвергаются ремедиации. Плодородный слой восстанавливается на глубину до 30 см. Таким образом, для корректного определения рН грунта в районе залегания трубопровода, необходимо производить замеры в нескольких точках с целью получения пограничных значений рН.

Необходимо проведения ряда измерений в нескольких точках вокруг трубопровода и получение усреднённого значения с интервалом разброса. Наибольший интерес представляет граница металл/почвенный электролит, где протекают основные реакции коррозии.

Таким образом, можно сформулировать основные пункты методики определения рН грунта в районе залегания магистрального трубопровода:

1. Необходимо определить три точки проведения анализа, располагающиеся друг от друга в радиусе не менее двух метров.
2. Глубина погружения датчика зависит от заглубления самого трубопровода. Первое измерение проводится на глубине 20 см. Второе измерение проводится на глубине, располагающейся на линии, являющейся касательной к верхней стороне трубопровода. Третье измерение проводится на глубине, располагающейся на линии, являющейся касательной к нижней стороне трубопровода.
3. В выбранных точках в районе залегания трубопровода в почве выработывается шурф круглого сечения для погружения измерительного датчика. Диаметр шурфа составляет два диаметра измерительного датчика.
4. В подготовленный шурф заливается дистиллированная вода объёмом, заполняющим 5 см шурфа. Проверяется достигнутая консистенция почвенной суспензии с соотношением вода/почва 1/2. При необходимости, почвенная суспензия заданного состава формируется добавлением дистиллированной воды. Производится выдержка времени в 5 минут.
5. Подготовленный к работе датчик с обновлённой поверхностью $SbSn$ электрода погружается в шурф. Датчик должен быть полностью погружен в

почвенную суспензию. Данные датчика регистрируются в течение минуты с интервалом в 10 секунд.

6. Данные усредняются и используются в расчёте значения рН. Усреднённое и пограничные значения рН грунта (среднее, минимум и максимум) являются индикаторами состояния грунта и используются для корректировки параметров противокоррозионной защиты.

Таким образом, производится выработка трёх шурфов, и проведение трёх измерений на разной глубине в каждом шурфе. Данная методика позволяет получить достоверные сведения о рН грунта в районе залегания проверяемого магистрального трубопровода. Преимуществом методики является отсутствие необходимости в пробоотборе и возможности оценки диапазона значения рН грунта, что позволяет проводить регулирование режимов противокоррозионной защиты.

Заключение

1. Разработан и экспериментально обоснован рН датчик, позволяющий контролировать рН грунта в целях мобильного коррозионного мониторинга с относительной погрешностью измерения 4%.
2. Разработана дифференциальная схема измерения для рН-датчика. Схема позволяет снизить время подготовки измерительного устройства к работе за счёт исключения процедуры ежедневной калибровки датчика по серии буферных растворов.
3. Разработана, теоретически подтверждена и экспериментально обоснована методика проведения измерений при контроле рН грунта в мобильном коррозионном мониторинге.
4. Результаты, полученные в диссертации, использованы при создании измерительного комплекса «Кортес», разработанного ООО «Техноаналит», г. Томск.

Список использованных источников

1. Алиев Р.А., Белоусов В.Д., Немудров А.Г., Юфин В.А., Яковлев Е.И. Трубопроводный транспорт нефти и газа / Р.А. Алиев, В.Д. Белоусов, А.Г. Немудров, В.А. Юфин, Е.И. Яковлев.—2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1988. — 368 с.
2. Мезенин Н.А. Занимательно о железе. / Н.А. Мезенин.—М.: Metallurgia, 1972.—200 с.
3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. / Коррозия и защита от коррозии. / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов.—М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.—157 с.
4. Groysman A., Corrosion for everybody / A. Groysman // Springer Netherlands.—2010.—Dordrecht.—368 P.
5. Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов. / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев.—Учебное пособие.—М.: ХНУ, 2007.—187с.
6. Молявко М.А., Чалова О.Б. Коррозия металлов / М.А. Молявко, О.Б. Чалова.—Учебное пособие.—М.: УГНТУ, 2008.—100с.
7. Улиг Г.Г, Ревин Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин.—Введение в коррозионную науку и технику.—М.: Химия, 1989.—174 с.
8. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии / Г.Н. Мальцева под ред. д.т.н., профессора С.Н. Виноградова.—Учебное пособие.—М.: Пенз. Гос. Университета, 2000.—187 с.
9. Кравцов В.В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Принципы защиты от коррозии / В.В. Кравцов.— Учебное пособие.—М.: УГНТУ, 1999.—71 с.
10. Авдеенко А.П., Поляков А.Е., Юсина А.Л., Гончарова С.А. Коррозия и защита металлов / А.П. Авдеенко, А.Е. Поляков, А.Л. Юсина, С.А. Гончарова.—Справочное пособие.—Краматорск: ДГМА, 2004.—112 с.

11. Фомин Г. С. Коррозия и защита от коррозии: энциклопедия международных стандартов / Г. С. Фомин.—Москва: Протектор, 2013.—714 с.
12. Неверов А.С., Родченко Д.А., Цырлин М.И. Коррозия и защита материалов: Учебное пособие / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.И. Цырлин.—М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2015.—224 с.
13. Кофанова Н. К.. Коррозия и защита металлов. Учебное пособие для студентов технических специальностей / Н. К. Кофанова.—Украина: Алчевск, 2003.—179 с.
14. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов.—М.: Дальнаука, 2011.—159с.
15. Berry N. Thermogalvanic Corrosion / N. Berry // Corrosion.—1946.—Vol 2.—261 P.
16. Uhlig H.H., Noss O. Potentials Set Up by Thermal Gradients In Iron Immersed in NaCl Solutions / H.H. Uhlig, O. Noss // Corrosion.—1950.—Vol. 6.—P. 140.
17. Simpson V., Jr., S.B. Corrosion and Corrosion Control / V. Simpson, S.B. Jr. // thesis, Department of Chemical Engineering.—M.I.T.—1950.
18. Revie R. W., Greene N.D. Comparison of the in vivo and in vitro corrosion of 18-8 stainless steel and titanium / R. W. Revie, N.D. Greene // Corrosion Science.—1969.—Vol. 9.—P. 755
19. Tragert. W., Robertson W.D. Types of corrosion damage / W. Tragert., W.D. Robertson // J. Electrochem. Soc.—1955.—Vol. 102.—P. 86.
20. Walton C., Trans. Correlation of Solution Potentials with Orientations of Single Crystals of High Purity Aluminum / C. Walton //Electrochem. Soc.—1944.—Vol. 85.—P. 239.
21. Orazem M.E. Underground pipeline corrosion: Detection, analysis and prevention / M.E. Orazem // Woodhead Publishing.—2014.—343 P.
22. Медведева Л.И., Мурадов А.В., Прыгаев А.К. Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров: Учебное пособие для вузов

- нефтегазового профиля / Л.И. Медведева, А.В. Мурадов, А.К. Прыгаев.– М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 97 с.
23. Винокурцев Г.Г., Первунин В.В., Крупин В.А, Винокурцев А.Г. Защита от коррозии подземных трубопроводов и сооружений. Учебное пособие / Г.Г. Винокурцев, В.В. Первунин, В.А. Крупин, А.Г. Винокурцев. – М.: Ростовский государственный строительный университет, 2003.–13с.
24. Килимник А.Б. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Учебное пособие / А.Б. Килимник.–М.: ТГТУ, 2008.–52 с.
25. Нафиков Г.Ф. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Учебное пособие. Часть 2 / Г.Ф. Нафиков.–М.: Нижнекамский химико – технологический институт, 2012.–35с.
26. Баранов А.Н., Михайлов Б.Н. Защита металлов от коррозии: Учебное пособие / А.Н. Баранов, Б.Н. Михайлов.–М.: ИрГТУ, 2004.–74 с.
27. Притула В.А. Электрическая защита от коррозии подземных металлических сооружений / В.А. Притула. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1958.–183 с.
28. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие для вузов / Н.П. Жук.–2-е изд.–М.: ООО ТИД «Альянс», 2006.–222 с.
29. Saji V.S., Cook R. Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials / V.S. Saji, R. Cook // Woodhead Publishing.–2012.–424 P.
30. Профферансов В.П., Лебедев П.Н. Защита подземных сооружений от коррозии / В.П. Профферансов, П.Н. Лебедев.–М. : Стройиздат, 1968.–112 с.
31. Глазов Н.П., Стрижевский И.В., Калашникова А.М. и др. Методы контроля и измерений при защите подземных сооружений от коррозии / Н.П. Глазов, И.В. Стрижевский, А.М. Калашникова.–М.: Недра, 1978.–215 с.
32. Мустафин Ф.М. Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями / Ф.М. Мустафин.–М.: Нефтегазовое дело. – 2003.–8 с.
33. Наружная антикоррозионная изоляция труб. Технические условия 39-0147585-49- 98/НПО «ЗНОК и ППД», 1997.–14 с.

34. Полянский В.М., Елисеев Э.А. Водородное охрупчивание [Электронный ресурс] : Учеб. пособие / В.М. Полянский, Э.А. Елисеев; под ред. В.М. Полянского.–М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011.–37 с.
35. Коршак А. А., Нечваль А. М.. Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов. [учебник для вузов] /; А. А. Коршак, А. М. Нечваль под ред. А. А. Коршака.–Санкт-Петербург: Недра, 2008.–485 с.
36. Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты / И.В. Стрижевский.–М.: Металлургия, 1984.–112 с.
37. Экилик Г.Н. Электрохимические методы защиты металлов. Методическое пособие по спецкурсу / Г.Н. Экилик.–Ростов-на-Дону: РГУ, 2004.–50 с.
38. Ромейко В.С. Защита трубопроводов от коррозии / Под ред. В.С. Ромейко.–Москва: «ВНИИМП», 1998.–208 с.
39. Теплинский Ю.А. Проведение исследований на участках магистральных трубопроводов, подверженных КРН / Теплинский Ю.А. Коррозия: материалы, защита, 2005.–№ 6.–10-18 с.
40. Кузин А.В. Исследование коррозионной активности грунтов и блуждающих токов электроразведкой: учебное пособие / А. В. Кузин; Уральский государственный горный университет (УГГУ). — Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2012. — 35 с.
41. Трофимов В.Т. Грунтоведение / В.Т. Трофимов.–М.: Наука, 2005.–1023 с.
42. Стрижевский И.В., Белоголовский А. В., Дмитриев В. И. Защита подземных металлических сооружений от коррозии: Справочник / И.В. Стрижевский, А. В. Белоголовский, В. И. Дмитриев.–М.: Стройиздат, 1990.–303 с.
43. Афанасьева Т.В., Василенко В.И., Терешина Т.В., Шеремет Б.В., Добровольский Г.В. Почвы СССР / Т.В. Афанасьева, В.И. Василенко, Т.В. Терешина, Б.В. Шеремет; Отв. ред. Г.В. Добровольский.–М.: Мысль, 1979.–380 с.
44. Саэт Ю.В., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды / Ю.В. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин.–Геохимия окружающей среды.–М.: Недра, 1990.–334 с.

45. Sanders M.H., Phillip D. Clark, Geomorphology: Processes, taxonomy and applications / M.H. Sanders, D. Clark Phillip // Nova Science Publishers.–2013.– Vol. 1.–P. 44
46. Pansu M., Gautheyrou J., Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods / M. Pansu, J. Gautheyrou // Springer Berlin Heidelberg, 2006. – pp. 993
47. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой.– М.: ГЕОС, 2006.–400 с.
48. Розанов Б. Г., Морфология почв / Б. Г. Розанов,–М.: изд. МГУ, 1983.–432 с.
49. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс.–Изд. 2-е, испр.–М.: Химия, 1972.–226 с.
50. Кузнецов В.В. Определение рН / В.В. Кузнецов. – М.: Соросовский образовательный журнал.–том 7.–№ 4, 2001.–44 с.
51. Швабе К. Основы техники измерения рН / К. Швабе. – Пер. с нем. канд. техн. наук Я. А. Гурвича, С. Т. Кумок ; Под ред. Л. С. Солодаря.–М: Изд-во иностр. лит., 1962.–471 с.
52. Болотов В.В. , Гайдукевич А.Н. , Свечникова Е.Н. , Сыч Ю.В. , Жукова Т.В. , Микитенко Е.Е. , Дынник Е.В. , Зареченский М.А. , Колесник С.В. Аналитическая химия. Учебное пособие для студентов фармацевтических вузов и факультетов 3-4 уровней аккредитации / В.В. Болотов, А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова, Ю.В. Сыч, Т.В. Жукова, Е.Е. Микитенко, Е.В. Дынник, М.А. Зареченский, С.В. Колесник.–М.: НФАУ «Золотые страницы», 2001.–455 с.
53. Барбалат Ю.А., Беклемишев М.К., Борзенко А.Г., Дмитриенко С.Г., Каменев А.И., Мугинова С.В., Осипова Е.А., Осколок К.В., Смоленков А.Д., Шаповалова Е.Н. Прикладной химический анализ: практическое руководство / Ю.А. Барбалат, М.К. Беклемишев, А.Г. Борзенко, С.Г. Дмитриенко, А.И. Каменев, С.В. Мугинова, Е.А. Осипова, К.В. Осколок, А.Д. Смоленков, Е.Н. Шаповалова.–Отдел оперативной печати и информации химического факультета МГУ Москва, 2008.–С. 94.

54. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ, книга первая, изд. 4-е / А.П. Крешков.–М.: Химия, 1976.–134 с.
55. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебное пособие / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко.–4-е изд., испр.–М.: Высшая школа, 2001.–528 с.
56. Под редакцией Никольского Б.П. Сборник практических работ по физической химии. Выпуск 2 / Под ред. Б.П. Никольского.–М.: Ленинградский университет, 1956.–83 с.
57. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Издание четвертое / В.В. Скорчеллетти.–М.: «Химия», 1974.–267 с.
58. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н.. Физическая Химия. Книга 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев.–М.: Высшая школа, 1995.–89 с.
59. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е / А.И. Левин, А.В. Помосов.–М.: Металлургия, 1979.–158 с.
60. Kulasekaran, G., Lakshimipathy R., Alexander J. Modification in pH measurements for getting accurate pH values with different pH meters irrespective of aging and drifts in the meters / G. Kulasekaran, R. Lakshimipathy, J. Alexander // International Journal of ChemTech Research.–2015.–Vol. 8.–Issue 5.–P.16-24
61. I.M. Perez De Vargas Sansalvador, C.D. Fay, J. Cleary, A.M. Nightingale, M.C. Mowlem, D. Diamond, Autonomous reagent-based microfluidic pH sensor platform / I.M. Perez De Vargas Sansalvador, C.D. Fay, J. Cleary, A.M. Nightingale, M.C. Mowlem, D. Diamond // Sensors and Actuators B: Chemical.–2016.–Vol. 225.–P.369-376
62. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Лакиэкилиза Н. В., Лебедева Е. Л. Электрохимические методы анализа : руководство к лаборатор. практикуму : [учеб.-метод. пособие] / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиэкилиза, Е. Л. Лебедева.–М-во образования и науки Рос.

- Федерации, Урал. федер. ун-т.–Екатеринбург : Изд во Урал. ун-та, 2014.–136 с.
63. Стифатов Б.М., Мощенская Е.Ю. Потенциометрические методы анализа: Метод. указ. к лаб. Работам / Сост. Б.М. Стифатов, Е.Ю. Мощенская.– Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2013.–31 с
64. Романенко С.В. Равновесные электродные процессы. Потенциометрия. Методические указания / С.В. Романенко.–М.: ТПУ, 2004.–26с.
65. Белюстин А.А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения. Учебное пособие / А.А. Белюстин.–М.: Лань, 2015.–119 с.
66. Герасимова Н.С. Потенциометрические методы анализа: Методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии / Н.С. Герасимова.–М.: МГТУ им. Баумана, 2010.–13 с
67. Шульц М.М. Исследование натриевой функции стеклянных электродов / М.М. Шульц. – Учёные записки ЛГУ № 169. Серия химических наук № 13. – 1953. – 80-156 с.
68. Eisenman G. Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and practice / Edited by G. Eisenman. NY: M. Dekker.–1967.–582 P.
69. Scholz, F.; Düssel, H.; Meyer, B. Fresenius J. A new pH-sensor based on quinhydrone / F. Scholz, H. Düssel, B. Meyer, J. Fresenius. – Anal. Chem.–1993.–Vol. 347.–P. 458-459,
70. Раденков Т.А. Композитный хингидронный датчик для контроля рН природных вод / С.В. Романенко, А.Г. Кагиров, Т.А. Раденков // Контроль. Диагностика, 2011.–No Sp.– 146–148 с.
71. Алхасов С.С., Милешко Л.П., Хлебинская А.С. Принцип функционирования и основные сферы использования ионоселективных полевых транзисторов / С.С. Алхасов, Л.П. Милешко, А.С. Хлебинская. – М.: Интернет журнал «Технологии техносферной безопасности».–Выпуск №5, 2014.–3 с.
72. Павлюченко А.С., Кукла А.Л., Голтвянский Ю.В., Архипова В.М., Дзядевич С.В., Солдаткин А.П. Исследование стабильности характеристик рН-чувствительных полевых транзисторов / А.С. Павлюченко, А.Л. Кукла,

- Ю.В. Голтвянский, В.М. Архипова, С.В. Дзядевич, А.П. Солдаткин. – М.: Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.–Выпуск № 45, 2010.–1 с.
73. Кукла А.Л., Лозовой С.В., Павлюченко А.С., Нагибин С.Н. Исследование метрологических параметров датчиков на основе рН – чувствительных полевых транзисторов / А.Л. Кукла, С.В. Лозовой, А.С. Павлюченко, С.Н. Нагибин. – М.: Технология и конструирование в электронной аппаратуре.–Выпуск № 2-3, 2013.–67 с.
74. Макаров А.Г., Раздобреев Д.А., Сагида М.О. Сенсоры рН на основе халькогенидов железа / А.Г. Макаров, Д.А. Раздобреев, М.О. Сагида.–М: Вестник ОГУ.–Выпуск № 6, 2014.–224 с.
75. Manjarrés C., Garizado D., Obregon M., Socarras N., Calle M., Jimenez-Jorquera C. Chemical sensor network for pH monitoring / C. Manjarrés, D. Garizado, M. Obregon, N. Socarras, M. Calle, C. Jimenez-Jorquera // Journal of Applied Research and Technology.–(2016).–Vol. 14.–Issue 1.–p.1–8
76. Scholz F., Steinhardt T., Kahlert H., Behnert J. A New calibration free pH-probe for in situ measurements of soil pH / F. Scholz, T. Steinhardt, H. Kahlert, J. Behnert // Electroanalysis.–2004.–Vol. 16.–Issue 24.–P. 2058–2064
77. Schirrmann M., Gebbers R., Kramer E., Seidel J. Soil pH Mapping with an On-The-Go Sensor / M. Schirrmann, R. Gebbers, E. Kramer, J. Seidel // Sensors.–2011.–Vol. 11.–Issue 1.–P. 573-598
78. Sheng Q., Zhang X., Li P., Liu L., Chen S. Crops planting information extraction based on multi-temporal remote sensing images / Q.Sheng, X. Zhang, P. Li, L. Liu, S. Chen // Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering.–2013.–Vol. 29.–Issue 6.–P.59-65
79. Sjöberg F., Nilsson G. Dual mode antimony electrode for simultaneous measurements of PO₂ and pH / F. Sjöberg, G. Nilsson // Acta Anaesthesiologica Scandinavica.–2000.–Vol. 44.–Issue 1.–P.32-36
80. Kinoshita, E., Ingman, F., Edwall, G., Thulin, S., Głab, S. Polycrystalline and monocrystalline antimony, iridium and palladium as electrode material for pH-

- sensing electrodes / E. Kinoshita, F. Ingman, G. Edwall, S. Thulin, S. Głab // *Talanta*.– 1986.–Vol.33.–Issue 2.–P. 125–134.
81. Kurzweil, P. Metal oxides and ion-exchanging surfaces as pH sensors in liquids: State-of-the-art and outlook / P. Kurzweil // *Sensors (Switzerland)*.–2009.–Vol.9.–Issue 6.–P. 4955–4985
82. Chen, D., Zheng, J., Fu, C. The investigation of H⁺ response characteristic of Ir/IrO_x metallic oxide electrode/ D. Chen, J. Zheng, C. Fu // *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*.–2004.–Vol.33.–Issue 8. – P. 831–834.
83. Wang, C.J., Cai, G.M., Zhang, J.Y., Du, S.X. Investigation on Tungsten Needle pH Sensor Modified by Polyaniline Film and its Applications to the Crucian pH Detection / C.J. Wang, G.M. Cai, J.Y. Zhang, S.X. Du // *Applied Mechanics and Materials*.–2012.–Vol. 105–107.–P. 1831–1834.
84. Ha, Y., Wang, M. Capillary melt method for micro antimony oxide pH electrode / Y. Ha, M. Wang // *Electroanalysis*.–2006.–Vol.18.–Issue 11.–P. 1121–1125.
85. Dobocan C.A., Stoica O., Popescu V. Testing, determination and validation of the mathematical equation an antimony pH sensor / C.A. Dobocan, O. Stoica, V. Popescu // *Annals of DAAAM for 2012 & Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium*. – 2012. – Vol. 25. – Issue 1. – P.497-500
86. Лобова, П.А., Баранов, А.Н. Коррозионный мониторинг, как средство управления целостностью трубопроводов в нефтехимической промышленности [Электронный ресурс]/ П.А. Лобова, А.Н. Баранов// *Системы. Методы. Технологии*. –2014.–№ 3(23)
87. Jaikang, P., Grudpan, K., Kanyanee, T. Conductometric determination of ammonium ion with a mobile drop/ P. Jaikang, K. Grudpan, T. Kanyanee // *Talanta*.–2015.–Vol. 132.–P. 884–888.
88. Magdoff F.R., Bartlett R.J. Soil pH Buffering Revisited / F.R. Magdoff, R.J. Bartlett // *Journal Soil Science Society of America*. – 1985. – Vol. 49. – Issue 1. – P.145-148

89. Монахов, А.Н., Трофимов, П.Н., Алякринский, А.Л., Елизаров, С.В. Система комплексного коррозионного мониторинга установки первичной переработки нефти [Электронный ресурс]/ А.Н. Монахов, П.Н. Трофимов, А.Л. Алякринский, С.В. Елизаров // СТА .– 2006.– №2.– <http://www.cta.ru/cms/f/342837.pdf>
90. М-01.04.04-03 Методические указания по организации и исполнению программ мониторинга коррозии промышленных трубопроводов. ОАО «Газпром нефть».–М.: Департамент добычи нефти и газа, 2009.–55 с.
91. Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Назмиева Л.Р., Ткачева В.Э. Коррозионный мониторинг и контроль эффективности защиты металлических конструкций: учебное пособие./ С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев, Л.Р. Назмиева, В.Э. Ткачева.–Казань: КГТУ, 2007.–100 с.
92. Pourbaix, M. Thermodynamics and corrosion/ M. Pourbaix //Corrosion Science. –1990.–Vol. 3.–Issue 10.–P. 963—988.
93. Тюрин, А. Г. Диаграмма рН – потенциал стали 08Х15Н5Д2Т / А. Г. Тюрин // Вестник Челябинского университета. Серия 4. Химия: Научный журнал.– 2001.– С. 164.–178
94. Тюрин, А. Г. Моделирование диаграмм рН – потенциал многокомпонентных смешанных систем / А. Г. Тюрин // Химический журнал уральских университетов, 2002.– Т. 3.–148–161 с.
95. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов. Часть 1. Общие принципы. Высокотемпературное окисление: учебное пособие / А.Г. Тюрин — В 2-х частях.–Челябинск: Челябинский государственный университет, 2004.–86 с.
96. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Том 2:Учебное пособие / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин, А.В. Киселев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин – 2-е изд., знач. доп.–М: Химия, 1973.–624 с.
97. Pesterfield, L.L., Maddox, J.B., Crocker, M.S., Schweitzer, G.K. Pourbaix (E - рН-М) diagrams in three dimensions/ L.L. Pesterfield, J.B. Maddox, M.S.

- Crocker, G.K. Pourbaix // *Journal of Chemical Education*.—2012.—Vol. 89.—Issue 7.—P. 891–899.
98. Spitzer, P., Werner, B. Improved reliability of pH measurements/ P. Spitzer, B. Werner // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.—2002.—Vol.374.—Issue 5.—P. 787–795.
99. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. / Ю.Ю. Лурье.—5-е изд. перераб. и доп.—М.: Химия. 1979.—480 с
100. Thunjai T., Boyd C.E., Dube K. Aquaculture Pond Bottom Soil Quality Management / T. Thunjai, C.E. Boyd, K. Dube // *Journal of the World Aquaculture Society*.—2001.—Vol. 32.—Issue 2.—P.141-152
101. Wang X., Tang C., Mahony S., Baldock J.A., Butterly C.R. Factors affecting the measurement of soil pH buffer capacity: approaches to optimize the methods / X. Wang, C. Tang, S. Mahony, J.A. Baldock, C.R. Butterly // *European Journal of Soil Science*.—2015.—Vol. 66.—Issue 1.—P.53-64
102. Courchesne F., Savoie S., Dufresne A. Effects of air-drying on the measurement of soil pH in acidic forest soils of Quebec, Canada / F. Courchesne, S. Savoie, A. Dufresne // *Soil Science*.—1995.—Vol. 160.—Issue 1.—P.56-68
103. The Kinetics of the Quinhydrone Electrode Reaction / R. Rosenthal, A.E. Lorch, L.P. Hammet // *J. American Chemical Society*.—1937.—Vol. 59.—P. 1795-1804
104. Adamchuk V.I., Lund E.D. Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes / V.I. Adamchuk, E.D. Lund // *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting*.—2008.—Vol. 5.—P. 2861-2871
105. Adamchuk V.I., Morgan M.T., Brouder S.M. Development of an on-the-go soil pH mapping method: analysis of measurement variability / V.I. Adamchuk, M.T. Morgan, S.M. Brouder // *Applied Engineering in Agriculture*.—2006.—Vol. 22.—Issue 3.—P. 335-344
106. Conyers M.K., Uren N.C., Helyar K.R. Causes of changes in pH in acidic mineral soils / M.K. Conyers, N.C. Uren, K.R. Helyar // *Soil Biology and Biochemistry*.—1995.—Vol. 27.—Issue 11.—P. 1383-1392

107. Thiele-Bruhn S., Wessel-Bothe S., Aust M.O. Time-resolved in-situ pH measurement in differently treated, saturated and unsaturated soils / S. Thiele-Bruhn, S. Wessel-Bothe, M.O Aust // Journal of Plant Nutrition and Soil Science.–2015.–Vol. 178.–Issue 3.–P.425-432
108. Fazal T., Ismail B., Khan A.M., Khan R.A., Naqvi A.A., Hamid F.S., Sabir M.A., Faridullahd, Khan A.R. Comparative Studies on the Use of Binary and Ternary Combinations of Various Acidifying Agents for the Reduction of Soil pH / T. Fazal, B. Ismail, A.M. Khan, R.A. Khan, A.A. Naqvi, F.S. Hamid, M.A. Sabir, Faridullahd, A.R. Khan // Communications in Soil Science and Plant Analysis.–2016. –Vol. 47.–Issue 1.–P.11-18
109. Cobb. J., Uhlig H. Resistance of Titanium to Sulfuric and Hydrochloric Acids Inhibited by Ferric and Cupric Ions / J. Cobb, H. Uhlig // Journal electrochemical society.–1952.–Vol. 99.–P. 13.
110. Муха В.Д., Картамышев Н.И., Муха Д.В. Агрочвоведение 2-е изд / В.Д. Муха, Н.И. Картамышев, Д.В. Муха.–М.: Колосс, 2003.–528 с.

Приложение 1

Акт внедрения результатов диссертационной работы



Юридический адрес: 634045, Томская обл., г. Томск, п. Апрель, ул. Политехническая, 2 ИНН/КПП 7017310910/701701001



УТВЕРЖДАЮ:
 Технический директор ООО «Техноаналит»
 Иванов Ю.А.
 «05» октября 2017 г

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы соискателя от кафедры «Экологии и безопасности» ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Раденкова Тимофея Александровича на тему «Контроль состояния грунта в мобильном коррозионном мониторинге магистральных трубопроводов по показателю pH», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Результаты диссертационной работы Раденкова Т.А. использованы при создании комплекса мобильного коррозионного мониторинга «Кортес», позволяющего контролировать параметры коррозионной активности грунта, в частности – pH.

Разработанный диссертантом датчик позволяет определять pH грунта в мобильном коррозионном мониторинге магистральных трубопроводов в условиях отсутствия необходимости проведения процедуры пробоотбора.

Применение дифференциальной измерительной системы с использованием внутреннего стандарта позволяет избежать проведения процедуры периодической калибровки датчика в полевых условиях.

Используемая в настоящее время методика определения pH грунтов учитывает неоднородность грунта, связанную с нарушением почвенных горизонтов по глубине залегания трубопровода. Применение разработанной в диссертационной работе Раденкова Т.А. методики позволяет получить усреднённое значение pH грунтов в районе залегания магистрального трубопровода при проведении мобильного коррозионного мониторинга, что является основанием для проведения корректировки параметров электрохимической защиты непосредственно на месте.

[Handwritten signature]

Колчаков В.А.

