

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102020000002143
Data Deposito	04/02/2020
Data Pubblicazione	04/08/2021

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	F	13	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	17	02

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	17	04

Titolo

ELETTRODO DI RIFERIMENTO PERMANENTE RAME/SOLFATO DI RAME IN GEL PER LA MISURA DEL POTENZIALE VERO E DELLA DENSITA DI CORRENTE DI STRUTTURE METALLICHE INTERRATE

11495M Descrizione del brevetto per invenzione industriale avente per titolo:

FM/mc **“Elettrodo di riferimento permanente rame/solfato di rame in gel per la misura del potenziale vero e della densità di corrente di strutture metalliche interrate”**

a nome : **CESCOR s.r.l.**

con sede in: Via Maniago, 12 - 20134 Milano

* * *

Campo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda in generale il settore delle strutture metalliche interrate, quali ad esempio tubazioni per il trasporto di gas e idrocarburi o di acqua, oppure cisterne, fondi di serbatoi e altri tipi di strutture interrate ancora, di norma protette catodicamente per la prevenzione della corrosione esterna. Più in particolare l'invenzione ha per oggetto un nuovo e vantaggioso elettrodo di riferimento di rame/rame solfato in gel, interrabile in modo permanente, idoneo per misurare nel tempo:

- a) il potenziale elettrochimico vero di strutture metalliche interrate allo scopo di monitorarne lo stato di protezione dalla corrosione;
- b) la densità di corrente di protezione e a verificare attraverso registrazioni eventuali interferenze elettriche da corrente continua (DC) o alternata (AC).

Stato dell'arte

È noto nella tecnica proteggere le strutture interrate metalliche e prevenire la loro corrosione nel terreno tramite la tecnica detta “protezione catodica”, di fatto solitamente applicata ed utilizzata in combinazione con l'applicazione di rivestimenti organici applicati sulle strutture da proteggere.

La protezione catodica delle strutture interrata può essere realizzata in vari modi, e preferibilmente con la tecnica detta a corrente impressa, oppure con anodi galvanici di magnesio o di zinco.

In ogni caso, indipendentemente dallo specifico tipo di sistema di protezione catodica adottato, a corrente impressa oppure ad anodi galvanici, il sistema di protezione catodica comprende in generale uno o più elettrodi di riferimento permanenti, ovvero interrati e installati in modo permanente nel terreno nelle vicinanze della struttura interrata, mediante i quali vengono effettuate le misure di potenziale necessarie per la verifica nel tempo dello stato di corretta protezione della stessa struttura interrata.

Ad esempio, nel caso di strutture costituite da tubazioni interrata per il trasporto di petrolio o gas, gli elettrodi di riferimento sono interrati e distribuiti lungo il percorso sotteranea della tubazione, indicativamente ogni 500 o 1000 m, e sono collegati mediante un cavo elettrico ad un posto di misura, anche chiamato nel gergo cassetta, al quale fa capo anche un cavo collegato alla struttura, così da poter effettuare la misura del potenziale della struttura interrata da proteggere rispetto all'elettrodo di riferimento permanente.

Gli elettrodi di riferimento del tipo permanente sono caratterizzati, rispetto a quelli portatili, dalla stabilità nel tempo del loro potenziale e da lunga durata del dispositivo nell'ambiente di esposizione, quale terreno, o acqua di mare, o calcestruzzo o altro ancora.

L'elettrodo di riferimento più diffuso per le applicazioni nel terreno è quello rame-solfato di rame saturo (qui abbreviato CSE, dall'inglese Copper Sulphate Electrode), disponibile in più versioni, sia di tipo portatile che permanente. La versione per installazione permanente di tipo più comune consiste in un recipiente

di terracotta nel quale è posizionata una barretta di rame e che è riempito con cristalli di solfato di rame, i quali catturano l'umidità del terreno, fungendo così da elettrolita. Il principale limite di un elettrodo permanente CSE, così realizzato, è la limitata durabilità per effetto del dilavamento del terreno, che fa sì che l'acqua presente nel terreno determini la progressiva dissoluzione e dispersione del solfato di rame nel terreno, per cui la vita media dell'elettrodo CSE è dell'ordine di pochi anni. Inoltre il dilavamento del terreno si riflette negativamente sull'operatività dell'elettrodo ed implica alcuni effetti negativi, quali i seguenti:

- la dispersione di ioni metallici nell'ambiente;
- l'accumulo in prossimità della struttura di ioni rameici, che costituiscono una specie chimica potenzialmente corrosiva per l'acciaio.

Versioni migliorate dell'elettrodo prevedono l'impiego di gel di solfato di rame o backfill sinterizzati, e corpi contenitori più robusti e durevoli.

Il sistema di monitoraggio può comprendere anche una o più elementi, o piastrine, o coupon di acciaio al carbonio, che per uniformità nel seguito di questa descrizione verranno designati "coupon". I coupon sono posti, mediante cavi elettrici, in continuità elettrica con la struttura protetta catodicamente e da monitorare, cosicché i coupon risultano protetti esattamente come la struttura da monitorare. È così possibile conoscere il potenziale della struttura misurando la differenza di potenziale tra coupon ed elettrodo di riferimento posto nelle vicinanze. Inoltre, mediante l'uso di shunt installati nella postazione di monitoraggio in serie al cavo di collegamento tra coupon e struttura, è possibile ottenere la corrente assorbita dal coupon e, nota l'area della superficie esposta, la densità di corrente scambiata tra terreno e coupon. La misura di potenziale sopra descritta contiene un contributo spurio di caduta ohmica nel terreno, che dipende dalla distanza tra

coupon ed elettrodo e dalla corrente circolante nel terreno: proveniente dal sistema di protezione catodica e, in alcuni contesti, dispersa da sistemi estranei e interferenti. Al fine di ridurre questo contributo di caduta ohmica, coupon ed elettrodo sono installati in prossimità; tuttavia questo può non risultare sufficiente ad ottenere una adeguata approssimazione del potenziale vero, con errori nella valutazione dello stato di protezione o di interferenza della struttura protetta da monitorare. L'annullamento della caduta ohmica è possibile attraverso le cosiddette sonde di potenziale, che incorporano elettrodo di riferimento e coupon in un corpo singolo, schermato dall'ambiente esterno. Tuttavia queste sonde trovano limitazioni nella diffusione e nell'utilizzo in quanto realizzate con elettrodi diversi dall'elettrodo rame/solfato di rame, e spesso con pseudo elettrodi di riferimento. Inoltre, per la verifica dell'interferenza da corrente continua o alternata sono opportune superfici dei coupon di dimensioni tra loro diverse. Infatti, la verifica di interferenza in corrente alternata (AC) è tipicamente realizzata con coupon di dimensioni di circa 1 o 2 cm², mentre la superficie più idonea alla misura della corrente assorbita e alla verifica di interferenza da corrente continua (DC) è generalmente di un ordine di grandezza maggiore.

Per chiarezza lo schema di Fig. 1 mostra le parti essenziali di un usuale sistema di protezione catodica, comprendente:

- una tubazione rivestita (pipeline) ST, posta nel terreno T, esposta a corrosione esterna ad opera del terreno stesso, e protetta catodicamente a corrente impressa mediante un'unità di alimentazione TR e un dispersore GB
- un coupon, C, installato nel terreno in prossimità della condotta, a cui è collegato un cavo elettrico C1 accessibile all'interno di una cassetta di

misura P e ivi collegato ad un cavo elettrico C2 a sua volta collegato alla struttura interrata oggetto di protezione catodica.

- un elettrodo di riferimento E installato nel terreno in prossimità della condotta e del coupon, provvisto di un cavo elettrico C3 accessibile nella cassetta P.

Con i dispositivi permanenti sopra descritti, utilizzando un voltmetro è possibile effettuare le seguenti misure:

- il potenziale del coupon C (cavo C1) misurato rispetto all'elettrodo di riferimento E (cavo C3), rappresentativo del potenziale della tubazione
- la caduta di tensione a cavallo di uno shunt S installato tra i cavi C1 e C2, convertibile, nota la resistenza dello shunt, in corrente circolante assorbita dal coupon.

Il sistema di protezione catodica e di monitoraggio può, a seconda dei casi, comprendere dispositivi per l'esecuzione automatica delle misure del potenziale, per il trasferimento a distanza dei dati misurati (telemisura), e anche per la regolazione automatica del sistema di alimentazione elettrica (telecontrollo).

Sommario dell'invenzione.

Lo scopo primario della presente invenzione è quello di sviluppare un nuovo elettrodo di riferimento, permanente, di rame/rame solfato in gel, per la protezione catodica di strutture metalliche interrate, che superi e ponga rimedio ai limiti, quali prima illustrati, della tecnica nota ed in particolare consenta:

- a) una elevata durabilità del dispositivo;
- b) l'eliminazione del contributo di caduta ohmica nel valore misurato.

Altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un dispositivo semplice e

di economica realizzazione.

I suddetti scopi si possono considerare pienamente raggiunti dall'elettrodo di riferimento, permanente, CSE in gel, avente le caratteristiche definite dalla rivendicazione indipendente 1.

Forme particolari di realizzazione della presente invenzione sono inoltre definite dalle rivendicazioni dipendenti.

Come nel seguito illustrato, l'elettrodo oggetto dell'invenzione offre numerosi e rilevanti vantaggi ed in particolare è tale da assicurare la pressoché completa eliminazione del contributo di caduta ohmica nel valore di potenziale misurato, consentire la misura della densità di corrente di protezione e la verifica delle interferenze da correnti disperse continue e alternate.

La presenza di glicerolo nel backfill utilizzato conferisce proprietà antigelive all'elettrodo, minimizzando il rischio di rottura del corpo in materiale ceramico qualora l'elettrodo sia stoccato all'aperto in periodo invernale prima dell'interramento.

Breve descrizione dei disegni

Questi ed altri scopi, caratteristiche e vantaggi della presente invenzione risulteranno in modo chiaro ed evidente dalla seguente descrizione di una sua forma preferita di realizzazione, fatta a puro titolo di esempio non limitativo con riferimento agli annessi disegni, in cui:

Fig. 1 è uno schema semplificato mostrante le parti essenziali di un usuale sistema di protezione catodica;

Fig. 2 è una vista schematica, in sezione longitudinale, di una forma di realizzazione preferita di un elettrodo di riferimento, permanente, di rame/solfato di rame in gel, conforme alla presente invenzione, per la verifica

della protezione catodica e dell'interferenza di strutture interrato.

Descrizione di una forma di realizzazione preferita dell'invenzione

Con riferimento ai disegni e in particolare alla Fig. 2, un elettrodo di riferimento, del tipo permanente ovvero previsto per essere interrato in modo permanente in un terreno, conforme alla presente invenzione, per il monitoraggio della protezione catodica e dell'interferenza di strutture metalliche interrato, è indicato nel suo complesso con il numero di riferimento 1.

La Fig. 2 mostra schematicamente in sezione una forma preferita di realizzazione dell'elettrodo di riferimento permanente 1 dell'invenzione. Nella descrizione che segue, i termini "superiore" ed "inferiore" sono riferiti alla disposizione mostrata in tale figura.

Nel dettaglio l'elettrodo di riferimento 1, da considerare inserito nello schema di Fig. 1 in luogo dell'elettrodo di riferimento E e del coupon C, comprende:

- un elemento metallico di rame puro 2, anche chiamato elemento elettrodico di rame, caratterizzato da una elevata purezza ed esibente ad esempio una forma lineare cilindrica allungata oppure una forma a filo avvolto a spirale,
- uno speciale materiale di riempimento 3 o backfill, in gel, a base di cristalli di rame solfato, glicerolo, fibra cellulosa e acqua, che è formato attorno e racchiude al suo interno l'elemento di rame 2;
- un involucro esterno 4, in materiale ceramico poroso, che funge sia da contenitore delle varie parti dell'elettrodo di riferimento 1, sia da setto poroso dell'elettrodo di riferimento;
- due coupon di acciaio al carbonio 5, di differente superficie esposta, montati nel fondo del corpo ceramico e da esso opportunamente isolati 6 per impedire il contatto diretto.

L'elemento di rame 2, disposto all'interno del backfill 3, è sigillato superiormente, tramite una colata di resina 7 ed un coperchio 8, con l'elemento esterno 4 fungente da contenitore dell'elettrodo di riferimento 1, ed è collegato ad una estremità superiore ad un conduttore di un cavo elettrico multipolare 9 che si estende esternamente all'elettrodo di riferimento 1. Una membrana in materiale plastico 10 separa backfill 3 e colata di resina 7 durante la fase di realizzazione.

Opportunamente, una parte dell'involucro esterno 4 in materiale ceramico poroso è isolata dall'esterno e non funge da setto poroso dell'elettrodo di riferimento tramite smaltatura o altro tipo di rivestimento isolante 11, lasciando invece scoperta, a fungere da setto poroso, la parte inferiore più prossima ai coupon 5 e il fondo stesso.

I coupon di acciaio al carbonio 5 sono montati nel fondo del contenitore in materiale ceramico 4, e da esso opportunamente isolati 6 per impedire il contatto diretto, e a loro volta rispettivamente collegati a due conduttori 12 del medesimo cavo multipolare 9 sopra citato. Lo spessore e la dimensione dell'isolante 6, e la porzione non smaltata o rivestita del contenitore 4 sono tali da ottenere una elevata prossimità tra setto poroso, rispetto al quale viene rilevata la misura di potenziale, e coupon. Infatti, il tratto di ceramica non smaltato e non a diretto contatto con il backfill 3, che arriva in prossimità dei coupon 5, funge da ponte elettrolitico a minimizzare la distanza tra i coupon stessi e l'elettrodo vero e proprio, e quindi a determinare una pressoché totale eliminazione delle cadute ohmiche. La medesima resina 7 utilizzata al di sotto del coperchio 8 protegge le connessioni elettriche tra coupon 5 e conduttori 12 del cavo multipolare 9.

Pertanto l'elettrodo di riferimento 1, oggetto dell'invenzione, presenta una configurazione in cui l'elemento di rame 2 è a diretto contatto e inserito all'interno

di un ambiente elettrolitico in gel che presenta proprietà igroscopiche.

Come prima precisato, l'elemento metallico di rame 2 deve essere di purezza elevata ($\geq 99,90\%$).

La composizione del backfill 3, parte essenziale dell'elettrodo di riferimento 1, è stata a sua volta definita e messa a punto in modo da presentare le seguenti caratteristiche:

- consistenza gel/solida;
- carattere igroscopico dell'impasto, dato dalla cellulosa;
- conducibilità ionica;
- presenza di ioni solfato in quantità tale da saturare il gel;
- caratteristiche antigelive date dalla presenza del glicerolo.

Una tipica composizione del backfill 3 incluso nell'elettrodo 1 è riportata nella tabella 1 seguente:

Tabella 1

Componente	Percentuale in peso
Rame solfato	20 ÷ 30
Glicerolo	40 ÷ 60
Fibra cellulosa	1 ÷ 10
Acqua	Rimanente

La superficie del coupon 5 più piccolo è compresa tra $0,8 \text{ cm}^2$ e 3 cm^2 , mentre quella del coupon 5 di dimensioni maggiori è compresa tra 6 cm^2 e 25 cm^2 .

Con riferimento allo schema di Fig. 1, nell'uso l'elettrodo di riferimento 1 (che sostituisce l'elettrodo E e il coupon C) è interrato nel terreno T adiacentemente

alla struttura metallica ST, interrata, in protezione catodica, per cui il corpo di contenimento 4 dell'elettrodo di riferimento 1, a sua volta stabilisce e realizza, nella zona del setto poroso, nella parte inferiore dell'elettrodo di riferimento 1, il contatto elettrolitico con il terreno T nel quale l'elettrodo di riferimento 1 è situato, della struttura metallica ST.

Inoltre, il cavo multipolare 9, collegato ad una estremità all'elettrodo di rame 2 e ai coupon 5 dell'elettrodo di riferimento 1, è collegato all'altra estremità alla cassetta P alla quale fa capo anche il cavo C2 collegato con la struttura ST, interrata, in protezione catodica. Il cavo C2 e i due conduttori 12 collegati ai coupon 5 sono posti in continuità elettrica attraverso lo SHUNT, la cui resistenza dovrà sufficientemente bassa da non influire sulla corrente di protezione circolante tra struttura ST e coupon 5.

Pertanto, in questa configurazione, è possibile monitorare e misurare, in particolare tramite un voltmetro alloggiato nella cassetta P o ad essa collegato, il potenziale della struttura metallica ST e quindi le condizioni di protezione catodica nella zona della stessa struttura metallica ST, interrata, adiacente all'elettrodo di riferimento 1, anch'esso interrato nel terreno T, andando a misurare la differenza di potenziale tra il conduttore connesso all'elettrodo di rame 2 e ognuno dei due coupon 5.

Attraverso shunt di resistenza elettrica adeguata è possibile misurare la corrente, sia continua che alternata, circolante tra ciascuno dei coupon 5 e struttura ST. Nota la superficie dei coupon 5, si calcola poi il valore della densità di corrente scambiata tra struttura ST e terreno.

I coupon 5 possono essere altresì utilizzati per la verifica delle correnti di interferenza in corrente continua o alternata in accordo alle metodologie descritte

nelle normative tecniche nazionali e internazionali.

Naturalmente numerose altre applicazioni sono possibili, in particolare in funzione della conformazione della struttura metallica interrata, in protezione catodica, della quale si deve misurare il potenziale elettrochimico, in cui queste applicazioni possono comprendere un numero variabile di elettrodi riferimento.

È quindi chiaro, da quanto descritto, che il nuovo elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame in gel con doppio coupon oggetto dell'invenzione, applicabile per la protezione catodica di strutture metalliche interrate, raggiunge pienamente gli scopi prefissati ed in particolare si distingue dagli elettrodi di riferimento noti e tradizionali per una realizzazione che assicura la durata dell'elettrodo, il mantenimento di umidità nell'elettrolita backfill, proprietà antigelive, la pressoché completa eliminazione del contributo di caduta ohmica nelle misure di potenziale, la possibilità di eseguire verifiche di interferenza sia in corrente continua che in alternata.

Naturalmente l'invenzione non è limitata alla particolare forma di realizzazione precedentemente descritta e illustrata nei disegni annessi, ma ad essa possono essere apportate numerose modifiche di dettaglio alla portata del tecnico del ramo senza per questo uscire dall'ambito dell'invenzione stessa come definito nelle rivendicazioni annesse. L'invenzione può ad esempio essere modificata sostituendo l'elemento in rame metallico (2) con altro elemento metallico, quale ad esempio zinco, titanio attivato con metalli nobili o argento, e da altro materiale di riempimento, gel o solido. Analogamente il materiale di riempimento o backfill (3), può essere sostituito da altro materiale di riempimento, gel o solido, in dipendenza dall'elemento metallico prescelto.

RIVENDICAZIONI

1. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) per la misura del potenziale vero e della densità di corrente di una struttura metallica interrata (ST), in prossimità alla quale è installato, comprendente:

- un elemento di rame (2), di elevata purezza;
- un materiale di riempimento o backfill (3), a base di solfato di rame, glicerolo, cellulosa e acqua, che racchiude al suo interno detto elemento di rame (2);
- un involucro esterno (4), in materiale ceramico poroso, con funzione di contenitore delle varie parti dell'elettrodo di riferimento (1) e di setto poroso dell'elettrodo di riferimento;
- almeno un coupon di acciaio al carbonio (5), assiemato su detto involucro ceramico e da esso elettricamente isolato per impedire il contatto diretto;

in cui l'involucro esterno (4), in materiale ceramico poroso, presenta un rivestimento isolante esterno (11) che lascia libera una zona in corrispondenza di detto almeno un coupon (5), atta a stabilire il contatto elettrolitico con il terreno (T) nel quale l'elettrodo di riferimento (1) è interrato.

2. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) secondo la rivendicazione 1, in cui almeno un coupon (5) è montato nel fondo di detto involucro ceramico (4), e dove la distanza tra coupon (5) e fondo dell'involucro ceramico (4) è minima, nell'ordine di pochi millimetri o inferiore.

3. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detto elettrodo di rame (2), disposto all'interno del materiale di riempimento o backfill (3), è sigillato superiormente ed inferiormente nell'involucro ceramico (4), tramite rispettive colate di resina (7).

4. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) secondo la rivendicazione 3, in cui detto almeno un coupon (5) è collegato ad un rispettivo conduttore (12) di un cavo multipolare (9) che si estende esternamente a detto involucro ceramico (4), e portante un conduttore di collegamento all'elettrodo di rame (2).
5. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui sono previsti due coupon di acciaio al carbonio (5) di differente superficie esposta.
6. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) secondo la rivendicazione 5, in cui uno di detti due coupon (5) ha una superficie compresa tra $0,8 \text{ cm}^2$ e 3 cm^2 , e l'altro tra 6 cm^2 e 25 cm^2 .
7. Elettrodo di riferimento permanente di rame/solfato di rame (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto elettrodo di rame (2) ha una forma lineare cilindrica allungata oppure una forma a filo avvolto a spirale.
8. Elettrodo di riferimento permanente secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto materiale di riempimento o backfill (3) presenta la seguente composizione: solfato di rame: $20 \div 30$, glicerolo: $40 \div 60$, cellulosa: $1 \div 10$, e acqua: rimanente.
9. Sistema per la protezione catodica di una struttura metallica (ST), interrata, comprendente almeno un elettrodo di riferimento (1) permanente di rame/solfato di rame (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, disposto in prossimità della struttura metallica interrata (ST) da proteggere, per misurarne e monitorarne il potenziale.

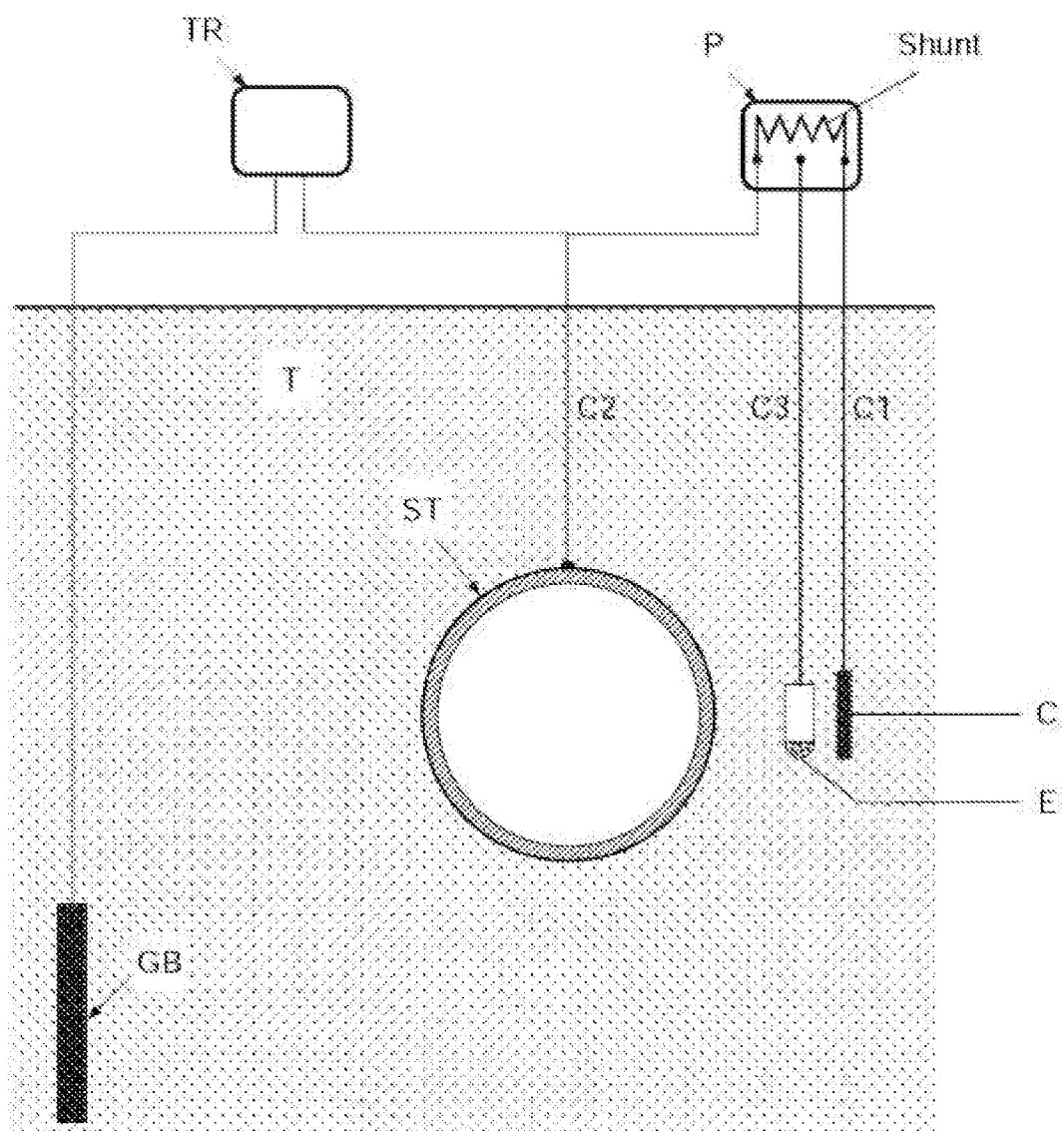


FIGURA 1



FIGURA 2