

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 156836 B



(21) Patentansøgning nr.: 0220/83

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> C 23 F 13/00

(22) Indleveringsdag: 20 jan 1983

(41) Alm. tilgængelig: 22 jul 1983

(44) Fremlagt: 09 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 jan 1982 IT 19208/82

(71) Ansøger: \*ORONZIO DE NORA S.A.; Via Campagna s/n; Centro Nord-Sud; 6934 Bioggio (TI), CH

(72) Opfinder: Oronzio de \*Nora; IT, Giuseppe \*Bianchi; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Anode med en stor lineær udstrækning til katodisk beskyttelse

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

220-83

En fordelagtig anodisk struktur, specielt velegnet til katodisk beskyttelse af metalstrukturen med en stor lineær udstrækning, er fremstillet af et isoleret effektivkabel (2) med en passende afslutning i det mindste ved den ene ende for elektrisk forbindelse til en elektrisk kildes positive pol og for forbindelse til en række af anodesegmenter (1) fordelt langs forsyningskablets længde koaksialt med kablet og elektrisk forbundet gennem en tæt forseglingsforbindelse med effektivkablets (5) ledende kore (4) uden afbrydelse af korens kontinuitet. Kontaktmodstanden ved langtidsanvendelse er reduceret ved, at anodesegmenterne (1) er porøse, således at det medium, hvori anoden anvendes, kan trænge ind i segmenterne.

220-83

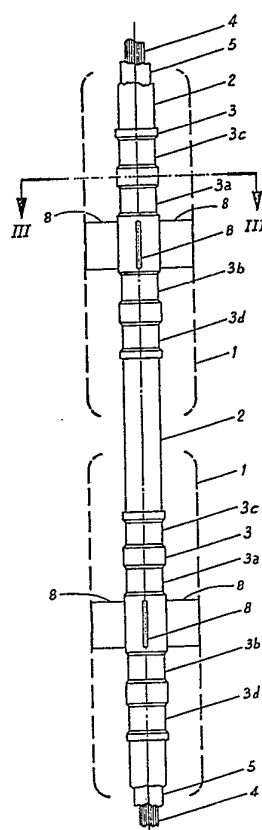


FIG. 2

DK 156836 B

Opfindelsen vedrører en anode af den i krav 1's indledning angivne art.

5 Katodisk beskyttelse som et system for korrosionsstyring af metalstrukturer, der anvendes i naturlige omgivelser, såsom havvand, ferskvand eller jord, er velkendt og udnyttet. Det virker efter princippet med elektrokemisk reducere-  
10 af metallet forhindres, når de oxiderende bestanddele i omgivelserne således neutraliseres.

Katodisk beskyttelse kan frembringes ved at anvende offeranoder eller alternativt ved metoden med påtrykt strøm.  
15

Ifølge denne sidste metode, på hvilken den foreliggende opfindelse er baseret, er den beskyttede struktur katodisk polariseret ved hjælp af en passende forbindelse  
20 til den negative pol af en elektrisk strømkilde, og anoden, som fortrinsvis er fremstillet af et dimensionsbestandigt materiale, som er modstandsdygtigt over for korrosion, er forbundet til den positive pol af den samme strømkilde. Den resulterende strømcirkulation medfører  
25 er oxygenreduktion ved katoden og oxidation af anionerne ved anoden. På grund af den tilførte høje spænding, af størrelsesordenen 30-40 V, kan anoderne placeres i en stor afstand fra overfladestrukturen. Antallet af nødvendige polarisationsanoder bliver derfor væsentligt re-  
30 duceret.

De specielt store dimensioner af overflader og strukturer, som skal katodisk beskyttes, såsom offshore-platformer, skrog, pipelines og borehuller, kræver anvendelse af  
35 anodestrukturer, som kan strække sig op til adskillige meter, og som er i stand til at levere op til adskillige

hundrede ampere. Specielt i disse tilfælde er det nødvendigt at reducere det ohmske tab langs denne udstrakte anodestruktur for så vidt muligt at tilføre en lige stor spænding til hver eneste aktive anodesektion. Det ohmske tab bør ikke overskride 5-10% af den tilførte spænding.

Et andet krav til den katodiske beskyttelse er at sikre den bedst mulige ensartede strømfordeling over strukturen, som skal beskyttes, ved at tilpasse det elektriske felt til de geometriske karakteristika af strukturen, og ved tilsvarende at variere antallet af anoder og deres geometriske form samt rumlige placeringer i forhold til den beskyttede struktur.

Anoderne bør altså opfylde følgende krav: De skal besidde en stor mekanisk brudstyrke og være lette at transportere og installere. Deres totale elektriske resistans skal forblive lille også ved tilstedeværelsen af luftarter stammende fra elektrokemiske reaktioner, især ved berøring med jordbund. De skal frembyde en stor elektrokemisk resistans over for kemiske angreb fra aggressive stoffer som syre, oxygen, chlor, gældende ikke blot selve anodelegemet, men også kabelforbindelserne til strømkildens positive pol.

For de kendte materialer og udformningen af anoder gælder:

Grafit er typisk skørt og derfor ikke driftspålideligt, støbt siliciumstål er skørt og tungt og derfor ikke driftspålideligt og besværligt at transportere,

de plane overflader på stænger og cylindre er særlig udsat for elektrisk isolation fra jordbunden som følge af dannelsen af indesluttete gaslommer.

Formstøfovertræksslag ved forbindelsessteder mellem anodelegemer revner ved ældning til ugunst for anvendelsen af flere anodelegemer med fælles forbindelse til et enkelt elektrisk kabel.

5

Anoder, der skal anvendes til katodisk beskyttelse i omgivelser med havvand, brakvand, ferskvand eller jordbund, er ofte udsat for kraftige temperaturpåvirkninger (eksempelvis over 70 °C i dybe brønde), mekaniske spændinger (eksempelvis stødpåvirkninger fra havbølger, spændinger ved sætninger i jordlag) og korrosion som følge af ovennævnte kemiske angreb. Derfor må anoder med en tilstræbt lang levetid og funktionsmulighed uden eftersyn besidde både en stor mekanisk og en stor kemisk modstandsdygtighed.

15

Endvidere er det ofte nødvendigt at installere de anodiske strukturer under specielt vanskelige betingelser, som skyldes klimaet eller afstanden fra servicecentre, og de skal derfor være mekanisk robuste, nemme at håndtere og installere.

20

Stænger af grafit og støbte jernsiliciumlegeringer, som ofte anvendes som anoder, er langt fra at indfri disse krav, medens anoder af metal fra platingruppen belagt med titan er en hel del mere fordelagtige på grund af deres mindre vægt og deres bedre mekaniske egenskaber.

25

Problemerne i forbindelse med anvendelsen af nævnte strukturer, specielt i jord, opstår i forbindelse med kontaktmodstanden mellem anoden og jorden.

30

Den nævnte modstand har tendens til at øges med tiden på grund af gasudviklingen ved anodeoverfladen af nævnte struktur. Denne gas er almindeligvis molekylar oxygen, som frembringes ved oxidation af anionerne ved anoden,

35

men den kan også være molekylar chlor, der nemt frembringes ved elektrolyse af vand indeholdende relativt lave chloridkoncentrationer.

5 Hvis anodens struktur ikke er indrettet til at fremme gasfrigørelsen, vil den udviklede gas søge at danne blivende gaslommer mellem anodeoverfladen og den omgivende jordbund. Herved forøges modstanden imod strømgennemgangen betydeligt, og ved fuld "gasblokering" ophører  
10 den katodiske beskyttelsesvirkning helt.

Dette påvirker uundgåeligt effektiviteten af det katodiske beskyttelsessystem, specielt i dybe borehuller, hvori anoderne indsættes i lodrette huller, som strækker  
15 sig ind i jorden i en væsentlig længde og anbragt med intervaller af væsentlig længde ved siden af strukturen, som f. eks. en jordforbundet pipeline. I dette tilfælde består anoderne af aflange lodrette strukturer, som når bemærkelsesvise dybder, som forhindrer gasudslipningen  
20 fra anodesegmenternes lodrette overflade. Gasudviklingen har tendens til at stige gennem jorden langs overfladen af det overhængende anodesegment eller under alle omstændigheder til at gennemtrænge jorden således, at den elektriske ledningsevne yderligere reduceres.

25 Alle disse faktorer medfører i hovedsagen en hurtig øgning af strukturens kontaktmodstand, hvilket reducerer effektiviteten og endog større spændinger, og som følge deraf større forbrug af energi og bringer anodematerialets elektrokemiske modstand i fare. Forøget tilført spænding medfører ofte overskridelse af nedbrydningspotentiallet af den passive oxidfilm af nævnte anodiske materialer, som udsættes for korrosion. Ved dette fænomen bliver ventilmetalanoden ofte perforeret, og effektfor-  
30 syningskablet udsættes for kontakt med de eksterne omgivelser, som medfører en hurtig korrosion af kablet.

Opfindelsen har til formål at afhjælpe alle de nævnte ulemper og tilvejebringe et anlæg til katodisk beskyttelse bestående af et antal anoder fordelt langs et kabel og forbundet med dette på en simpel og driftspålidelig måde til dannelse af en fleksibel opbygning, der kan yde både en jævn strømfordeling og en gasfrigørelse i havvand, ferskvand og jordbund.

10 Dette opnås ifølge opfindelsen for en anode med en stor lineær udstrækning af den indledningsvis angivne art, der er indrettet som angivet i krav 1's kendetegnende del.

Opfindelsen forklares nærmere nedenfor i forbindelse med 15 tegningen, hvor:

fig. 1 viser en skematisk tegning af anoden ifølge opfindelsen,

20 fig. 2 viser en skematisk tegning af to anodesegmenter af den på fig. 1 viste anode ifølge en foretrukken udførelsesform af opfindelsen,

25 fig. 3 viser et tværsnitsbillede langs linien III-III på fig. 2,

fig. 4 viser et billede af en udfoldet plade, som anvendes for anodeelementerne, medens

30 fig. 5 viser et tværsnitsbillede af den på fig. 4 viste udfoldede plade.

Opfindelsens anodestruktur (fig. 2) omfatter et isoleret effektforsyningskabel 2, som har en ledende kore 4 af kobber eller aluminiumtråde, der er dækket af en isolerende flade af et elastomerisk materiale 5, såsom synte-

tisk eller naturgummi, polyvinylchlorid, polyethylen, fluorerede vinylpolymere etc., som er i stand til at modstå korrosion i mediet, hvor anoden anvendes.

- 5 For at øge kablets brudstyrke kan koren være fremstillet ved rebslåning med en indre gruppe af tråde, som er fremstillet af stål med en høj brudstyrke, eller kablets ledende kore kan også helt være fremstillet af snoede ståltråde.

10

Kablets 2's ene ende omfatter en passende terminal 6, der er indrettet til kablets elektriske forbindelse til effektforsyningens positive pol.

15

Kablet 2's anden ende kan være afsluttet med en titan- eller plasthætte 7, som sørger for en tæt forsegling af den ledende kore fra kontakten med omgivelserne. Hætten kan med fordel være udstyret med en krog eller ring, som er indrettet til at fastgøre anodeenden, eller som er indrettet for en vedvarende passende ballast. Den isole-

20 rende hætte 7 kan med fordel være erstattet af et vand-tæt elektrisk stik, der gør det muligt at sammenkoble to eller flere anodestrukturer i serie, for at doble eller tredoble længden af anodestrukturen i overensstemmelse

25 med behovene.

30

Et antal af anodesegmenter 1, hvis antal og relative rumlige placering dikteres af anodens specifikke anvendelse, er anbragt koaksialt langs effektforsyningskablet.

35

Mere præcist kan antallet af anodesegmenter og deres relative rumlige fordeling langs kablet 2 let være indrettet til at passe med behovet for at tilvejebringe en konstant strømtæthed over den overflade, som skal beskyttes. Fordelingen af anodesegmenterne langs kablet

afhænger i hovedsagen af det ønskede elektriske felt mellem anodestrukturen og den strukturoverflade, som skal beskyttes. En vigtig fordel af opfindelsens anodestruktur er den store fleksibilitet og den mulighed for  
5 at afpasses efter en ønsket længde.

Som det fremgår af fig. 2 omfatter hver anodeelement en porøs og gennemstrængelig hoveddel 1, som fortrinsvis består af et pladegitter eller metalnet, der er svejset  
10 til et eller flere ører 8, som igen er svejset til en manchete 3.

Anodeelementerne er fremstillet af ventilmetal, såsom titan eller tantal eller legeringer deraf.

15

Den porøse og gennemtrængelige hoveddel 1 kan være cylindrisk eller på anden måde have forskellige vilkårlige tværsnit, såsom kvadratisk, polygonalt stjerneformet osv., eller kan være frembragt ved hjælp af strimler af  
20 metalnet, som svejses til et eller flere ører 8.

Nettet eller netsegmenterne, som danner den porøse og gennemtrængelige hoveddel 1, er belagt med et lag af elektrisk ledende og anodisk modstandsdygtigt materiale, såsom metal hørende til platingruppen eller oxider deraf, eller andre ledende metaloxider, såsom spineller, perowskiter, delafossiter, bronze, etc. En speciel effektiv belægning omfatter et termisk belagt lag af blandede oxider af ruthenium og titan i et metalforhold bestående af mellem 20% Ru og 80% Ti eller 60% Ru og 40% Ti.  
30

Mindre mængder af andre metaloxider kan også være til stede i Ru/Ti-oxidstrukturen.

35

Hvert anodeelement kan være præfabrikeret og derefter indført koaksialt over effektforsyningskablet 2, eller hoveddelen 1 kan være svejset til ører 8, efter at manchetten 3 er fastgjort til effektforsyningskablet.

5

Den elektriske forbindelse mellem den ledende kore i det isolerede kabel 2 og hvert anodesegment 1 frembringes ved først at fjerne det isolerende plastlag 5 over kablets ledende kore 4 i en bestemt længde svarende til manchetten 3's centrale del. Manchetten 3 klemmes derefter over de fjernede dele 3a og 3b af effektforsyningskablet 2 og over de hosliggende isolerede dele 3c og 3d af det isolerende lag 5 således, at der frembringes en tæt forsegling af den elektriske forbindelse.

15

Klemningen af metalmanchetten 3 frembringes ved at reducere manchettens omkreds ved hjælp af et radiale virkende kolddeformeringsværktøj.

20

Beskyttende lag, som udgøres af segmenter af varmekrympeligt plastrør, som f. eks. består af fluorerede ethylen- og propylencopolymere, kan trækkes over forbindelsen mellem manchetten 3 og kablet 2 og opvarmes ved hjælp af en varmluftblæser, således at laget krymper over forbindelsen for at øge beskyttelsen af forbindelsen imod de eksterne omgivelser.

25

Som vist på figurerne 4 og 5 udgøres anoden, dvs. hoveddelen 1 af anodesegmenterne, af en gitterplade af et ventilmetal, såsom titan belagt med et lag af ledende materiale, som er modstandsdygtigt over for de anodiske betingelser, hvilken belægning tilføres over alle overfladerne.

30

Opfindelsens anode udviser adskillige fordele med hensyn til konventionelle skinne- eller stanganoder.

35

Ved anvendelse i jorden gennemtrænger boremudder eller fyldningsmudder nemt den anodiske porøse og gennemtrængelige struktur, således at der sikres en stor kontakt-overflade, og endvidere er kontaktoverfladen tredimensional, da den frembringes ved summen af alle kontakt-områderne, som er orienteret i forskellige rumlige planer. Kontaktoverfladen mellem anoden og den omgivende jord forøges derfor væsentligt, og også i det tilfælde, hvor jorden tørrer ud eller hvor gasudvikling finder sted ved anodeoverfladen forbliver kontaktområdet effektivt.

I virkeligheden finder den udviklede gas en nem måde at undslippe anodenettet. De problemer, som er forbundet med anvendelsen af massive skinner eller stanganoder, hvori overfladerne ikke kan gennemtrænges af mediet, er elimineret ved opfindelsens anoder.

Sammenlignelige katodiske beskyttelsesundersøgelser, som er udført i industrielle installationer, har overraskende vist, at kontaktmodstanden nedsættes med ca. 15% i begyndelsesfasen, og efter 3 måneders anvendelse er kontaktmodstanden nedsat op til 25-30% i sammenligning med massive cylindriske anoder, når disse erstattes af porøse anoder ifølge opfindelsen med samme yderdimensioner.

#### Eksempel

Der frembragtes en anodestruktur i overensstemmelse med opfindelsen og omfattende ti anodesegmenter af den på fig. 2, 3, 4 og 5 viste type.

Anodesegmenterne blev fremstillet ved at anvende en cylinder af en gitterplade af titan med en tykkelse på 1,5 mm og med en ekstern diameter på 50 mm, samt en længde på 1500 mm. Cylinderen af gitterpladen blev belagt med

et lag af blandede oxider af ruthenium og titan i et forhold på 1:1 i henhold til metallerne.

5 Gitterpladecylindrene blev svejset til titanrør, som blev svejset til et titanrør med en indvendig diameter på 10 mm, og blev indsat på et effektforsyningskabel og blev kolddeformeret i en bestemt længde over kablets ledende kore, hvis isolerende lag på et tidligere tids-  
10 punkt var blevet fjernet, og titanrøret blev anbragt over kablets isolerende elastomere lag således, at der frembragtes en tæt forsegling af den elektriske forbindelse.

15 Det gummiisolerede effektforsyningskabel havde en ekstern diameter på ca. 8 mm, og havde en kore fremstillet af kobberfletning med et totalt metaltværsnit på ca. 10 mm<sup>2</sup>.

20 Mellemrummene mellem anodesegmenterne var konstant og ca. 2 m lange. Den ene ende af kablet var afsluttet med en titanhætte, som blev kolddeformeret over det isolerende kabel således, at koren blev forseglet fra omgivelserne. Hætten blev udstyret med en titankrog. Kablets anden ende var afsluttet med et kobberøje, som er vel-  
25 egnet til forbindelsen til effektforsyningen.

Anodestrukturen blev indsat i en brønd med en diameter på ca. 12,5 cm og en dybde på 40 m, og brønden blev boret i en jordbund med en gennemsnitlig specifik modstand  
30 på 1000 ohm. cm. Efter indsættelsen blev brønden fyldt med bentonitmudder.

Anoden blev anvendt til at beskytte omkring 15 km 20" gasrørledning af stål belagt med højdensitet polyethylensyntetisk gummi beliggende ca. 2 m under jordoverfla-  
35 den.

Den målte modstand af anodestrukturen i forhold til jorden var 0,7 ohm ved begyndelsen og den af anoden afgivne strøm var 8 ampere med en forsyningsspænding på ca. 7,5 V. Efter tre måneders drift blev modstanden målt til

5 0,82 ohm.

Der blev frembragt en referenceanodestruktur magen til opfindelsens anodestruktur, men bestående af anodeelementer fremstillet af massive rørformede titancyindre

10 med de samme ydre dimensioner som anodenettet, og belagt på den ydre overflade med det samme elektrisk ledende materiale.

Ved opstarten blev modstanden målt til 0,8 ohm i forhold

15 til jorden, og efter tre måneders anvendelse var den målte værdi op til 1,4 ohm.

20

25

30

35

## P a t e n t k r a v:

-----

1. Anode med en stor lineær udstrækning omfattende et  
5 isoleret effektforsyningskabel (2), hvis ene ende (6)  
kan forbindes med en effektforsynings positive pol, og  
med et antal anodesegmenter, der som anode har en leden-  
de og ikke-passiverbar overflade fordelt langs kablets  
10 længde, og som er indsat koaksialt med kablet og er  
ulækbart elektrisk forbundet med det isolerede kables  
ledende kore (4) uden afbrydelse af korens kontinuitet,  
k e n d e t e g n e t ved, at anodesegmenterne omfatter  
en ventilmetalkrop (1) belagt med et lag af ikke passi-  
15 verbart materiale, hvilken krop er porøs og gennemtræn-  
gelig for det medium, som er i kontakt med selve anoden.

2. Anode ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at  
den porøse og gennemtrængelige krop (1) består af en  
ekspanderet plade af titan.

20

3. Anode ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at  
hvert anodesegment omfatter en cylindrisk ventilmetal-  
manchet (3), via hvilken den porøse krop (1) er forbun-  
det, og som er kolddeformeret over det porøse effektfors-  
25 syningskabels (2) ledende kore (4) i en bestemt længde  
svarende til manchettens centrale del til dannelse af en  
elektrisk forbindelse, og kolddeformeret over kablets  
isolerende lag (5) ved manchettens ender til dannelse af  
en læsikker tætning for den elektriske forbindelse.

30

35

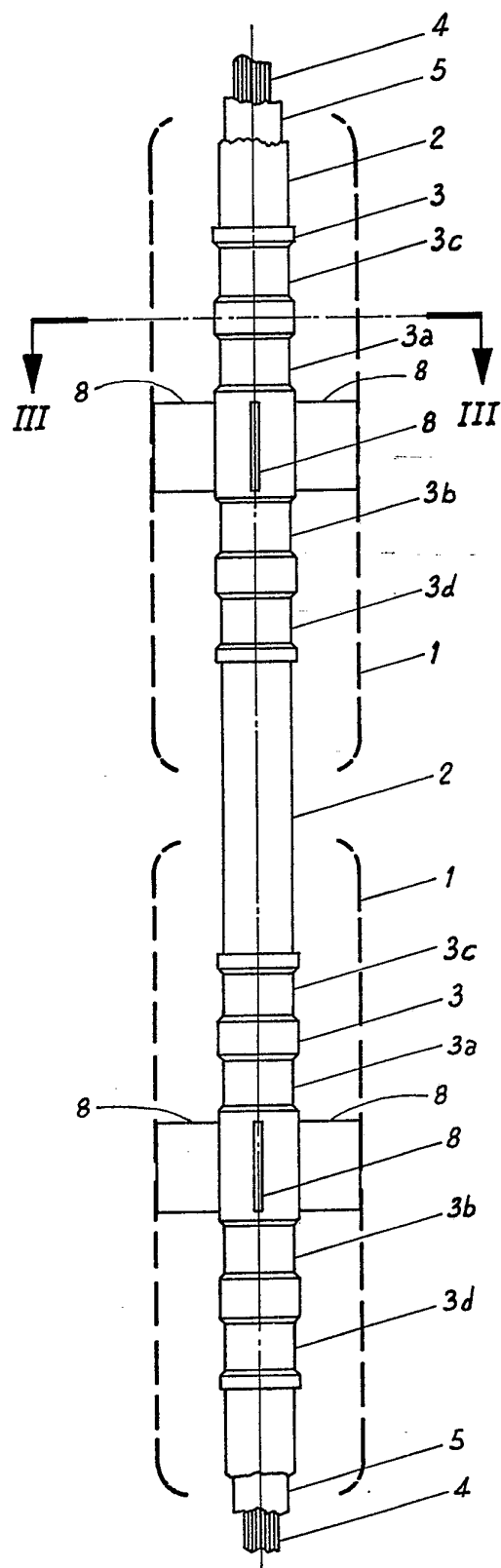


FIG. 2

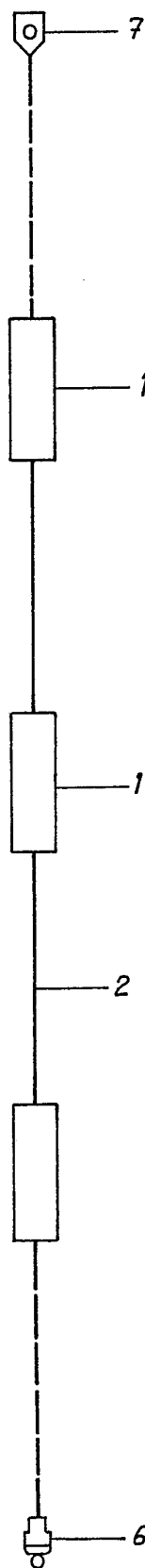


FIG. 1

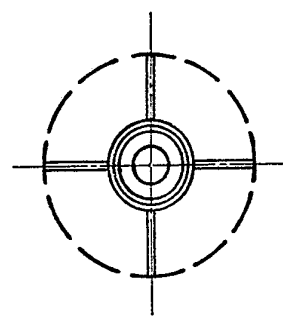


FIG. 3

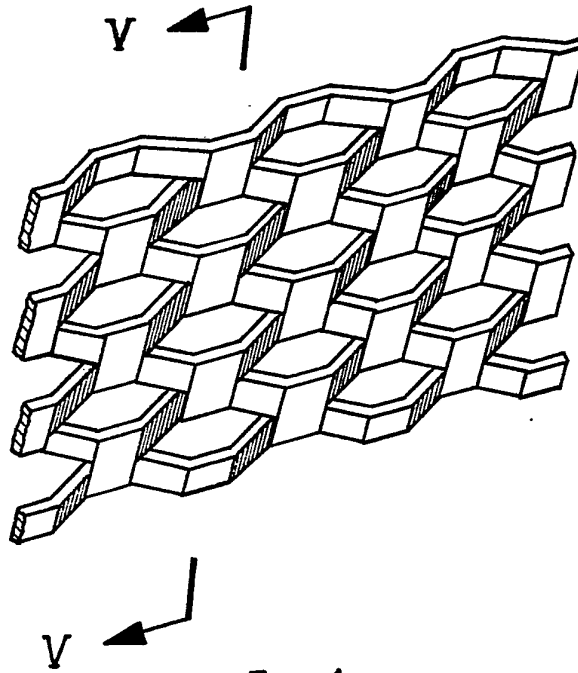


FIG. 4



FIG. 5