

Георгій ВАСИЛЬЄВ, Юрій ГЕРАСИМЕНКО

ЗАСОБИ МОНІТОРИНГУ ВНУТРІШНЬОЇ КОРОЗІЇ СТАЛЕВИХ ТРУБОПРОВОДІВ НА ОСНОВІ МЕТОДУ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, корп. 4, м. Київ, 03056. E-mail: vassilyev@volicable.com*

Georgii VASYLIEV, Yuriy GERASYMENKO

MONITORING INSTRUMENTS OF INNER CORROSION OF STEEL PIPELINES BASED ON LPR TECHNIQUE

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
37, Peremogy Avenue, build. 4, Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: vassilyev@volicable.com*

ABSTRACT

The application of polarization resistance technique (LPR) for corrosion monitoring in technogenic water media is discussed. The development of LPR method by Ukrainian scientists is reviewed. The main contributions include the electrode capacitance influence and electrochemical transformations in a layer of corrosion products. The results of theoretical developments formed the basis for corrosion monitoring instrument design. The designs of two-electrode corrosion probes DK-1 and DK-2 are described. Both probes contains electrode holders. In DK-1 electrode holder is tightly inserted into pipeline and can be ejected only when the pressure is dropped. The DK-2 electrode holder is retractable; it can be ejected any time. The main corrometers are discussed: the laboratory automatic 8-channel corrometer R5126 and industrial corrometers: portable IC-4p and stationary IC-4s. The laboratory corrometer R5126 can be connected to PC and is used in Ukrainian national Standart 9.514-99 for inhibitors efficiency evaluation. The IC-4 corrometers are the newest microprocessor instruments and powerful tools for corrosion monitoring.

The results of LPR technique development and designed instruments allows to carry out continuous corrosion monitoring of pipelines, promptly take action of corrosion protection, determine the lifetime of the equipment and plan the replacement of worn components.

KEY WORDS: *corrosion rate, linear polarization resistance, corrosion monitoring, probe, corrometer, electrode capacity.*

ВСТУП

Водні техногенні середовища в багатьох галузях народного господарства транспортується сталевими трубопроводами. Експлуатація трубопроводів нерозривно пов'язана із проблемами корозії. За даними Української асоціації корозіоністів прямі збитки від корозії сягають 5% ВВП, опосередковані збитки на ліквідацію наслідків аварій, екологічних катастроф та відновлення інфраструктури перевищують прямі на декілька порядків. Своєчасна оцінка корозійного стану та проведення попереджувальних заходів дозволяє запобігти виникненню аварій і, відповідно, уникнути суттєвих витрат на ліквідацію наслідків. Основою корозійно безпечної експлуатації сталевих трубопроводів є корозійний моніторинг – визначення швидкості корозії металу в режимі реального часу. Такі інтегральні методи як масометрія не можуть бути використані для моніторингу, оскільки отримання результатів потребує тривалого часу і тому на їх основі неможливо налагодити систему зворотного зв'язку. Для корозійного моніторингу в режимі реального часу підходять електрохімічні методи. Зокрема, найбільшого поширення набув метод визначення швидкості металу за поляризаційним опором (LPR) [1].

РОЗВИТОК МЕТОДУ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ

Метод поляризаційного опору базується на оберненій залежності між струмом корозії та поляризаційним опором, який визначається як похідна потенціалу електрода по струму поляризації (1):

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{E_{corr}} \quad (1)$$

Вперше обернену залежність між струмом корозії і поляризаційним опором було запропоновано в роботі Вагнера і Трауда [2]. Пізніше аналогічну залежність для кородуючого електрода з водневою деполаризацією отримали Стерн і Джірі [3]:

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{i_{corr}} = B \cdot \frac{1}{i_{corr}} \quad (2)$$

де b_a, b_c – Тафелевські нахили анодної і катодної поляризаційних кривих, мВ.

Коефіцієнту пропорційності B в літературі приділено велику увагу [4]. Не зважаючи на значні зміни Тафелевських нахилів у різних умовах, B змінюється лише в межах від 13 до 52 мВ для більшості проаналізованих систем. Це дає підставу використовувати метод поляризаційного опору для визначення швидкості корозії багатьох систем, яка може відрізнятися на декілька порядків.

Подальшого розвитку метод поляризаційного опору зазнав у роботі [5], де було розширено межі застосування методу поляризаційного опору для корозійних систем з дифузійним та пасиваційним контролем. У роботі [6] показано, що найменші похибки при вимірюванні поляризаційного опору в водному нейтральному середовищі виникають при застосуванні двохелектродної комірки. Подальші роботи були направлені на зниження впливу електродної ємності на результат вимірювання поляризаційного опору для електродів, вкритих шаром продуктів корозії [7, 8]. Для визначення істинного значення швидкості корозії в цих умовах на основі рівняння перехідних процесів для RC-кіл виведено аналітичну залежність [9]. Використання вказаної залежності дозволяє скоротити тривалість вимірювання до 1 min, тоді як час повного заряду ємності досягає 20-30 хв.

Останні роботи присвячено впливу електрохімічних перетворень продуктів корозії на поверхні датчика та їх впливу на результат вимірювання швидкості корозії [11]. Показано, що електрохімічна активність продуктів корозії особливо проявляється в холодній воді і призводить до переоцінки у 2–3 рази величини швидкості корозії. Для цих умов знайдені скореговані коефіцієнти перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії.

ВИМІРЮВАННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ МЕТАЛУ

Принцип вимірювання поляризаційного опору металу ґрунтується на моделюванні меж розділу електрод/електроліт двохелектродного датчика у вигляді еквівалентної схеми, що складається із двох ємностей C_{dl} (ємність подвійних електричних шарів на кожному з електродів), паралельно цим ємностям підключені резистори R_p (поляризаційний опір на електродах датчика). Послідовно підключений резистор R_s моделює опір електроліту в міжелектродному просторі.

У процесі вимірювання імпульсним методом гальваностатичної поляризації корозиметр генерує прямокутний імпульс струму I . При цьому різниця потенціалів на електродах датчика змінюється практично миттєво від початкового стаціонарного значення різниці корозійних потенціалів обох електродів ΔE_{corr} на величину IR_s і далі експоненційно зростає у часі внаслідок зарядження C_{dl} до величини $\Delta U = 2IR_p$. Віднімаючи величину IR_s падіння напруги від загальної зміни напруги на електродах, прилад вираховує значення напруги $2IR_p$ і величину R_p .

ДВОХЕЛЕКТРОДНІ ДАТЧИКИ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ

Для визначення швидкості корозії металу за методом поляризаційного опору застосовуються спеціальні електрохімічні комірки – датчики корозії. Електроди датчика корозії виготовляються із того ж матеріалу, що і трубопровід, що забезпечує протікання корозійного процесу з однаковою швидкістю. Найбільш відомі датчики корозії закордонних фірм «Саргосо», «Согтон», «Metal samples». Фахівцями НТУУ «КПІ» розроблено вітчизняні датчики корозії із циліндричними електродами. Датчик являє собою двохелектродний тримач з парою електродів. Стандартний матеріал електродів – маловуглецева сталь 20. За необхідності можна виготовити електроди з інших марок сталей. Основними областями застосування датчиків є системи тепловодопостачання, водні промислові системи охолодження та нагрівання, системи збору і транспортування нафти, інших системах, де протікає електрохімічна корозія металів і сплавів.

Датчик корозії ДК-1 – це двохелектродний тримач [11], що вводиться у трубопровід через патрубок та притискається гайкою. Такий спосіб монтажу витримує тиск до 6,4 МПа. Датчики набули поширення у трубопроводах систем гарячого водопостачання та транспорту-

вання нафти. Недоліком конструкції є неможливість ревізії або заміни електродів датчика в процесі експлуатації без зупинки системи та зниження тиску.

У ході експлуатації тепломережі можуть виникати перебої в роботі деаераторів та дозаторів інгібіторів, що призводить до появи на поверхні електродів датчика шару продуктів корозії, який знижує чутливість датчика [12]. Щоб забезпечити можливість вилучати датчик з трубопроводу для прочистки або заміни електродів без зупинки системи опалення розроблено конструкцію датчика швидкості корозії з лубрикатором – ДК-2 [13]. Конструкція лубрикатора витримує робочий тиск у системі опалення до 1,6 МПа. Особливістю конструкції є можливість пересування датчика з лубрикатора в трубопровід і назад під час експлуатації трубопроводу.

КОРОЗИМЕТРИ НА ОСНОВІ МЕТОДУ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ

Серед засобів корозійного моніторингу слід виділити іноземні прилади фірм «Corron» Англія, «Metal samples» США, російські прилади «МОНКОР», «КМ-МИСиС». До перших вітчизняних стаціонарних корозійних приладів відносяться автоматичний восьмиканальний індикатор поляризаційного опору P5126, що ввійшов до складу корозійно-індикаторної установки УК-2 [14]. У роботі [15] розроблено систему комп'ютерної реєстрації величин поляризаційного опору, отриманих індикатором поляризаційного опору P5126. Для потреб виробництва було розроблено одноканальні аналоги індикатора P5126: портативний індикатор ППК-1 та стаціонарний індикатор СІК-2.

Індикатор поляризаційного опору P5126 з успіхом використовується у промислових і дослідницьких лабораторіях для визначення корозійності водних техногенних середовищ та оцінки ефективності інгібіторів. Даний прилад покладено в основу ДСТУ 9.514-99 «Інгібітори корозії металів для водних систем. Електрохімічний метод визначення захисної здатності» [16].

Портативний індикатор корозії ІК-4п. Останньою розробкою фахівців НТУУ «КПІ» є мікропроцесорні корозиметри. Для періодичного визначення швидкості корозії металів розроблено портативний індикатор корозії ІК-4п. Перед проведенням вимірювання користувачу пропонується вибрати датчик корозії з переліку або ввести вручну коефіцієнт перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії. При вимірюванні струм поляризації подається на датчик корозії. Відгук потенціалу від датчика корозії потрапляє на підсилювач напруги і далі в мікропроцесор для фіксації і математичної обробки згідно з алгоритмом вимірювання. Результат вимірювання відображається на індикаторі дисплея і може бути занесений з прив'язкою конкретного виміру до дати і часу на SD-карту у форматі .txt.

Для роботи з приладом розроблено комп'ютерну програму, яка дозволяє створювати список датчиків, на яких проводяться вимірювання, задавати константи перерахунку поляризаційного опору у швидкість корозії для кожного датчика. За допомогою програми можна завантажувати архів вимірювань на комп'ютер, одразу будувати графік залежності швидкості корозії від часу або зберігати данні у файл, який далі можна обробляти в MS Excel.

Стаціонарний індикатор корозії ІК-4с. Для виконання корозійного моніторингу на котельнях та теплових пунктах розроблено новий стаціонарний індикатор корозії ІК-4с. Прилад компактний, виконаний у захисній електричній шафі розмірами 280x250x100. ІК-4с працює в комплекті із двома двохелектродними датчиками типу ДК-1 або ДК-2, які встановлюються на прямому та зворотному трубопроводах котельні відповідно. ІК-4с оснащено мікропроцесором та вбудованою пам'яттю на 1000 вимірів. Результат вимірювання виводиться на екран, заноситься у пам'ять приладу, а також подається на промисловий інтерфейс RS-485. Це дає можливість керувати засобами протикорозійного захисту. Результати вимірювання з пам'яті приладу зчитуються на SD-карту у форматі .txt. Для обробки результатів на комп'ютері розроблена відповідна комп'ютерна програма.

Таким чином, фахівцями НТУУ «КПІ» розроблено комплекс вітчизняного обладнання для корозійного моніторингу в різних галузях господарства. Зазначений комплекс дозволяє виконувати неперервний моніторинг корозійного стану трубопроводів, оперативно вживати заходи протикорозійного захисту, визначати ресурс роботи обладнання та планувати заміни спрацьованих елементів.

ВИСНОВКИ

Розроблено конструкції двохелектродних датчиків швидкості корозії ДК-1 та ДК-2 для використання у трубопроводах багатьох галузей народного господарства: енергетика, комунальне господарство, нафтова та газова промисловість та ін. Налагоджено випуск та впровадження розроблених датчиків.

На основі досвіду використання перших вітчизняних корозиметрів Р5126, ПІК-1, СІК-2 розроблено сучасні мікропроцесорні корозиметри на основі методу поляризаційного опору: портативний корозиметр ІК-4п та стаціонарний корозиметр ІК-4с. Для зручності та оперативності аналізу результатів корозійного моніторингу розроблено спеціальне програмне забезпечення. Застосування корозиметрів дозволяє виконувати неперервний моніторинг корозійного стану трубопроводів, оперативно вживати заходи протикорозійного захисту, визначати ресурс роботи обладнання та проводити своєчасні ремонтні роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Герасименко Ю.С. Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники: дис. ... доктора техн. наук: 23.06.81 / Герасименко Юрий Степанович. – К., 1981. – 383 с.
2. Wagner C. Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden / C. Wagner, W. Traud // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1938. – Vol. 44, Is. 7. – p. 391-402.
3. Stern M., Geary A.L. Electrochemical polarization: I. A. theoretical analysis of the shape of polarization curves // J. Electrochem. Soc. – 1957. – Vol. 104, No 1. – P. 56-63.
4. Мансфелд Ф. Определение тока коррозии методом поляризационного сопротивления // Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее / Под ред. М. Фонтана, Р. Стэйл. – М.: Металлургия, 1980. – Т. 6. – С. 259–265.
5. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю.С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. – 1966. – Т. 2, № 2. – С. 115-121.
6. Герасименко Ю.С. Нелинейность поляризационной кривой и точность определения поляризационного сопротивления // Защита металлов. – 1979. – Т. 15, № 6. – С. 673-677.
7. Борискин А.В., Герасименко Ю.С. Поляризационная емкость корродирующих стальных электродов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, Т. 1. – С. 41-46.
8. Герасименко Ю., Борискин А. Измерение скорости коррозии в системах с большой поляризационной емкостью // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Спец. вип. № 3, Т. 1. – С. 351-354.
9. Herasymenko Yu.S., Vasylyev H. S. A two-step method for the evaluation of corrosion rate in metals // Materials Science. – 2009. – Vol. 45, № 6. – P. 899-904.
10. Васильев Г.С., Бровченко А.В., Герасименко Ю.С. Вплив продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору у холодній водогінній воді // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 13(202). – С. 201-211.
11. Герасименко Ю.С., Кулешова Н.Ф., Борискин А.В., Сорокин В.И. Коррозионно-индикаторная установка типа УК-2. // Водоснабжение и санитарная техника. – 1989. – № 11. – С. 23.
12. Балабан-Ирменин, Ю. В., В. М. Липовских, and А. М. Рубашов. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. Directmedia, 2013.
13. Васильев Г.С., Герасименко Ю.С. Промислові випробування засобів корозійного моніторингу систем теплопостачання // Збірник наукових праць «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво» (Харків). – 2015. – С. 66-67.
14. Герасименко Ю.С. Коррозионно-индикаторные установки типа УК для нефтяной отрасли / Ю.С. Герасименко, В.И. Сорокин, Н.Ф. Кулешова и др. // Научно-производственные достижения нефтяной отрасли в новых условиях хозяйствования. – 1989. – № 2. – С. 16-17.
15. Vasylyev H. S. Measurement of polarization resistance with computer logging of results // Materials Science – 2013, – Vol. 48, № 5 – С. 694-696.
16. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Электрохимический метод определения защитной способности: ГОСТ 9.514-99 – ГОСТ 9.514-99. – [Чинний від 01.01.2002]. – М. : Изд-во стандартов, 2000. – 19 с. – (Государственный стандарт).