

Галузь техніки, до якої належить винахід

Даний винахід відноситься до галузі виробництва сечовини. Винахід відноситься до способу безперервного вимірювання швидкості корозії в установках для виробництва сечовини.

Рівень техніки

Корозію на хімічних підприємствах можна у загальному випадку розглядати як руйнація металу чи сплаву внаслідок його взаємодії з довкіллям.

Установки для виробництва сечовини особливо схильні до явищ корозії через високотемпературні умови експлуатації даних установок і внаслідок утворення в процесі синтезу високорозчинного водного розчину карбамату амонію.

Найбільш агресивному впливу навколишнього середовища в установках для виробництва сечовини піддаються реактор синтезу сечовини, відпарний апарат (стрипер) та конденсатор. Такі пристрої повинні виготовлятися із корозійностійких сплавів, здатних протистояти корозії.

Аустенітна нержавіюча сталь (НС) є корозійностійким сплавом Fe-Cr-Ni, що зазвичай використовується як конструкційний матеріал у згаданих установках. На жаль, протикорозійна ефективність даного сплаву не є абсолютною. Наприклад, коли НС піддається впливу водного розчину карбамату амонію, в якому зберігається значно низька концентрація розчиненого кисню, корозія може протікати досить швидко (до 50 мм/рік).

У практичному застосуванні для зниження швидкості корозії НС до прийнятної величини, наприклад, менше 1 мм/год., кисень повинен безперервно подаватися в контур синтезу сечовини і розчинятися в рідкій фазі, щоб забезпечити безперервну пасивацію сплаву. Під час пасивації на поверхні сплаву утворюється захисний оксидний шар, а швидкість корозії знижується до значення, що зазвичай становить менше 0,15 мм/рік.

На жаль, безперервної подачі кисню в контур синтезу сечовини може бути недостатньо для запобігання корозії з часом за будь-яких умов експлуатації установки. Наприклад, корозійна активність технологічного текучого середовища може посилюватися через наявність забруднюючих речовин, таких як хлориди або сульфідів, або через короткочасні коливання температури або хімічного складу.

Крім того, низький вміст кисню в рідкій фазі через недостатнє перемішування його з технологічним газом або недостатнього часу контакту рідини з газом може різко збільшити корозію (до 50 мм/рік), що може призвести до серйозних наслідків, наприклад до виходу з ладу компонентів.

Тому на практиці необхідно застосовувати методи моніторингу корозії, щоб переконатися, що швидкість корозії перебуває у межах допустимого діапазону.

Вимірювання корозії зазвичай проводять у ході періодичних ремонтів установки. Такі методи контролю як вихрострумовий, ультразвуковий або аналогічні використовуються для перевірки зменшення площі поперечного перерізу або витончення з часом компонентів установки, що піддаються впливу найбільш жорстких умов.

На жаль, вищезазначені методи не є цілком задовільними для моніторингу корозії, оскільки дозволяють виміряти лише середнє значення швидкості корозії за тривалий період часу. Вони не забезпечують виявлення різких локальних стрибків швидкості корозії, дозволяючи отримати про останню лише дуже обмежену кількість даних.

Альтернативні методи моніторингу корозії засновані на ультразвукових технологіях, які, на жаль, не дуже привабливі через низьку роздільну здатність приладів. Крім того, ультразвукові методи дозволяють визначати тільки середнє значення швидкості корозії за тривалий період часу, а різкі локальні стрибки швидкості корозії виявити і в даному випадку неможливо.

Ще один недолік полягає в тому, що через технічні обмеження ультразвукові методи можуть бути застосовані тільки до труб, а не безпосередньо до посудини високого (підвищеного) тиску, таким як реактор синтезу сечовини або стрипер.

Тому є надзвичайно бажаним створення альтернативного і більш ефективного способу вимірювання швидкості корозії в установках для виробництва сечовини. В ідеальному випадку застосування нового способу він повинен генерувати дані про швидкість корозії за дуже короткий час, бути здатним виявляти різкі стрибки швидкості корозії і легко реалізується як на трубах, так і на корпусах реакторів.

Короткий виклад суті винаходу

Винахід засновано на раціональному розумінні того, що корозія в установці для виробництва сечовини є процесом електрохімічної корозії, що протікає в рідкій фазі і призводить до майже рівномірного зменшення товщини поверхні металу, схильного до впливу корозійного середовища (загальна, або суцільна, корозія).

Корозійне середовище, що виникає внаслідок присутності іонів або солей, розчинених у водному електроліті, має високу електропровідність. Дана обставина є попередньою умовою для застосування даного способу.

Метою даного винаходу є створення способу безперервного вимірювання швидкості корозії в установках для виробництва сечовини. Відповідно, будь-яким з об'єктів даного винаходу є спосіб визначення швидкості корозії одиниці обладнання установки для синтезу сечовини, причому згадана одиниця обладнання занурена у згаданий установці для синтезу сечовини в технологічне текуче середовище, яке являє собою водний розчин, що містить карбамат амонію.

Спосіб включає підготовку електродів, що занурюються в згадане технологічне текуче середовище, причому згадані електроди включають принаймні робочий електрод, виготовлений з того ж матеріалу, що і згадана одиниця обладнання, електрод порівняння і протиелектрод.

Спосіб включає кроки визначення даних про поляризацію робочого електрода шляхом зміни електрохімічного потенціалу згаданого робочого електрода відносно електрода порівняння та визначення швидкості корозії згаданої одиниці обладнання на основі згаданих даних про поляризацію.

Перевага способу, запропонованого у даному винаході, полягає в тому, що він дозволяє виконати безліч вимірювань швидкості корозії за дуже короткий проміжок часу. Як правило, вимірювання швидкості корозії може бути виконане за лічені хвилини.

Ще більш важливою перевагою є те, що спосіб не вимагає огляду або вилучення електродів з обладнання, тобто з посудини з хімічними реагентами або труби, для вимірювання швидкості корозії; остання може бути визначена віддаленим чином, а етапи, необхідні для виконання вимірювань, можуть бути повністю автоматизовані за допомогою логічної схеми керування.

Крім того, через короткий період часу, необхідний для отримання даних про поляризацію, можна легко виявити різкі стрибки швидкості корозії і отримати великий набір даних про корозію. Даний спосіб також застосовується для безпосереднього визначення швидкості корозії як на трубах, так і на корпусах реакторів.

Детальний опис винаходу

Винахід включає підготовку електрохімічного зонда, що містить ряд електродів, які повинні бути занурені в корозійний розчин. Електроди з'єднані за допомогою електричних кабелів з потенціостатом або еквівалентним електронним пристроєм, причому згадані кабелі переважно виготовлені з матеріалу або сплаву, що характеризується низьким внутрішнім опором проходження електричного струму.

Потенціостат або будь-який інший відповідний електронний пристрій можна використовувати для подачі струму між двома або більше електродами і вимірювання потенціалу, що встановився на них. В альтернативному варіанті потенціостат можна використовувати для створення потенціалу між двома або більше електродами та вимірювання електричного струму, що протікає через них. Електронний пристрій може переважно працювати або в потенціодинамічному або гальваностатичному режимі.

Згідно винаходу, електрохімічний зонд містить три електроди, а саме робочий електрод (WE - від англ. Working Electrode), протиелектрод (CE - від англ. Counter Electrode) та електрод порівняння (RE - від англ. Reference Electrode). В ідеальному варіанті, під час отримання даних про поляризацію через електрод порівняння не проходить струм.

Згідно з особливо кращим варіантом здійснення винаходу, дані про поляризації отримують шляхом розгортки (лінійної зміни в часі) електрохімічного потенціалу згаданого WE відносно RE і вимірювання струму, що протікає між WE і CE. Для простоти різниця електрохімічних потенціалів між WE та RE позначається нижче у даному описі через  $E$  і коротко називається електрохімічним потенціалом.

Електрохімічний потенціал згаданого WE відносно RE розгортається переважно в околиці потенціалу розімкнутого ланцюга (OCP - від англ. Open Circuit Potential), що визначається як різниця потенціалів між WE і RE, виміряна за відсутності електричного струму, що циркулює між WE і CE. Якщо в практичному застосуванні WE та RE виготовлені з одного й того ж самого матеріалу, то значення OCP за визначенням дуже близько до 0 мВ.

$\Delta E$  являє собою різницю потенціалів, накладену на WE відносно RE і визначається як:

$$\Delta E = E - OCP$$

Згідно з особливо кращим варіантом здійснення винаходу, розгортка електрохімічного потенціалу відбувається в діапазоні від -20 мВ до +20 мВ порівняно зі згаданим OCP. У кращому варіанті - від -10 мВ до +10 мВ порівняно зі згаданим OCP.

Значення параметра "Швидкість сканування", який визначає швидкість сканування потенціалу під час отримання даних, переважно становить менше 20 мВ/хв, більш переважно менше 10 мВ/хв.

Якщо електрохімічний потенціал електрода WE, тобто  $E$  змінюється в невеликому діапазоні поблизу OCP, то поляризаційний опір  $R_p$  зразка, що утворює робочий електрод, під час застосування зовнішньої поляризації може бути розраховано на основі даних про поляризацію наступним чином:

$$R_p = \frac{\Delta E}{I}$$

$\Delta E$  - накладена різниця потенціалів на робочому електроді, а  $I$  - струм, що протікає між WE та CE та виміряний при згаданій різниці потенціалів  $\Delta E$ .  $R_p$  переважно визначається в анодній частині згаданої поляризації. У кращому варіанті  $R_p$  обчислюється при  $\Delta E = +10$  мВ.

Визначення даних про корозію переважно включає такі кроки:

- визначення параметра  $B$  на основі матеріалу робочого електрода та складу технологічного текучого середовища, в яке занурені електроди

- визначення струму  $I_{corr}$  корозії шляхом поділу згаданого параметра  $B$  на значення поляризаційного опору  $R_p$  наступним чином:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

- завершальне визначення швидкості  $C_{rate}$  корозії відповідно до наступного рівняння:

$$C_{rate} = \frac{I_{corr}}{A} \cdot K$$

де  $A$  - площа поверхні робочого електрода, що піддається впливу технологічного текучого середовища, а  $K$  - коефіцієнт перетворення.

$K$  являє собою коефіцієнт перетворення щільності струму (вимірюється в амперах на площу поверхні, наприклад А/см<sup>2</sup>) швидкості корозії, наприклад мм/рік. Даний коефіцієнт перетворення  $K$  може бути розрахований відповідно до стандарту ASTM G 102-89 "Стандартна практика розрахунку швидкості корозії та пов'язана з нею інформація, отримана на основі електрохімічних вимірювань". В особливо кращому варіанті коефіцієнт  $K$  розраховується відповідно до пункту 4.4 та Додатку X2 до згаданого стандарту ASTM.

В експериментах, проведених автором заявки, значення  $K$  переважно становило від 9000 до 11000 мм/год. см<sup>2</sup>/А. Для сталі AISI 316 коефіцієнт  $K$  переважно знаходиться в діапазоні від 10600 до 10700, переважно дорівнює приблизно 10680 мм/год. см<sup>2</sup>/А. Для AISI 304 коефіцієнт  $K$  має дещо менше значення, переважно становить від 10500 до 10600, зазвичай приблизно 10520 мм/год. см<sup>2</sup>/А. Для супердуплексної сталі, придатної для

використання в устаткуванні для виробництва сечовини, коефіцієнт К зазвичай становить від 9900 до 10000 мм/год. см<sup>2</sup>/А, переважно близько 9980 мм/год. см<sup>2</sup>/А. Наприклад, для сталі, відомої ринку як Uremium 29, К дорівнює приблизно 9985 мм/рік см<sup>2</sup>/А.

Згідно з особливо кращим варіантом здійснення винаходу, робочий електрод виготовлений з супердуплексної нержавіючої (аустенітно-феритної) сталі; якщо він занурений у водний розчин карбамату амонію і в розчин не вводиться пасивний кисень, то параметр В може бути обраний в діапазоні від 3,0 до 6,0 мВ, переважно від 3,5 до 5,0 мВ, більш переважно рівним або приблизно рівним 4,7 мВ.

Автор заявки виявив, що якщо аустенітну нержавіючу сталь (AISI 316L) піддають впливу деаерованого розчину карбамату амонію в умовах синтезу сечовини, то параметр В знаходиться в діапазоні від 25 до 15 мВ, переважно від 20 до 17 мВ, більш переважно дорівнює приблизно 18 мВ.

В альтернативному варіанті параметр В може бути обчислений з наступного рівняння:

$$B = \frac{b_{\alpha} \cdot b_c}{2.3 \cdot (b_{\alpha} + b_c)}$$

де параметри  $b_{\alpha}$  та  $b_c$  являють собою нахил Тафеля відповідно для анодної і катодної складових. Даний нахил переважно оцінюється шляхом припасування рівняння Батлера-Фольмера (наведеного нижче) до даних поляризації ( $\Delta E$  по відношенню до I), отриманих експериментально. Ці дані переважно збираються в діапазоні від -50 до +50 мВ, більш переважно від -10 до +10 мВ.

$$I = I_{\text{corr}} \left( 10^{\frac{\Delta E}{b_{\alpha}}} - 10^{\frac{\Delta E}{b_c}} \right)$$

Для визначення згаданих параметрів також можуть бути застосовані методи регресії.

Вищезгадана процедура визначення В суттєво спрощується для аерованого середовища, оскільки параметр  $b_{\alpha} \rightarrow \infty$  і, відповідно, рівняння Батлера-Фольмера може бути спрощено наступним чином:

$$I = I_{\text{corr}} \left( -10^{\frac{\Delta E}{b_c}} \right)$$

Методи припасування та регресії можуть бути застосовані, як і в вищеописаному прикладі, для визначення параметрів  $I_{\text{corr}}$  та  $b_c$ .

Згідно винаходу, робочий електрод виготовлений з того ж матеріалу, що і одиниця обладнання, занурена в технологічне текуче середовище, в якій необхідно виміряти швидкість корозії, і відповідно до особливо кращого варіанта здійснення винаходу електрод порівняння і протиелектрод виготовлені з того ж матеріалу, що і робочий електрод.

Спосіб, пропонується у даному винаході, особливо підходить для визначення швидкості корозії одиниці обладнання, що є частиною секції синтезу сечовини під високим тиском, або контуру синтезу сечовини, зокрема реактора синтезу, стріпера і конденсатора або будь-якої їхньої частини.

Частину електрохімічного зонда, яка утримує електроди, переважно занурюють у технологічне текуче середовище шляхом розміщення зонда в посудині високого тиску або шляхом відбору частини згаданого технологічного текучого середовища з посудин високого тиску або з певного місця розташування посудин високого тиску, що контактують з одиницею обладнання, і подачі частини технологічного текучого середовища до електродів.

Реалізація способу, пропонується у винаході, може здійснюватися безперервним чином, чим забезпечується можливість отримання великого набору даних швидкості корозії і виявлення різких стрибків останньої.

Електроди розташовані на електрохімічному зонді переважно концентровано з метою запобігання або обмеження прояву розкидного ефекту струму, який може викликати зміщення потенціалу електродів.

Відповідним електрохімічним зондом для реалізації способу, запропонованого у винаході, є зонд PAIR™ виробництва компанії Alabama Specialty Products, Inc.