



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 130687

(13) C2

(51) МПК

G01N 17/04 (2006.01)

G01N 27/48 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2024 02363	(72) Винахідник(и):	Марроне Леонардо (ІТ), Ормеллезе Марко (ІТ), Беретта Сільвіа (ІТ)
(22) Дата подання заявки:	11.10.2022	(73) Володілець (володільці):	КАСАЛЕ СА, Via Giulio Pocobelli 6, 6900 Lugano, Switzerland (CH)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	16.04.2026	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	21202500.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2016075642 A1, 17.03.2016 WO 2021/006729 A1, 14.01.2021
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	13.10.2021		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	24.07.2024, Бюл.№ 30		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	15.04.2026, Бюл.№ 15		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2022/078277, 11.10.2022		

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ

(57) Реферат:

Описаний спосіб визначення швидкості корозії одиниці обладнання установки для синтезу сечовини, що включає підготовку електродів, у тому числі робочого електрода, зануреного у водний розчин, що містить карбамат амонію, причому спосіб включає визначення даних про поляризацію робочого електрода і визначення швидкості корозії згаданої одиниці обладнання на основі згаданих даних про поляризацію.

UA 130687 C2

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

5 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 високорозійного водного розчину карбамату амонію.

10 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 карбамат амонію, в якому зберігається занадто низька концентрація розчиненого кисню, корозія може протікати досить швидко (до 50 мм/рік).

20 У практичному застосуванні для зниження швидкості корозії НС до прийнятного значення, 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.

25 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 короточасні коливання температури або хімічного складу.

30 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.

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

40 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.

45 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.

50 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

55 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 згаданій 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.

ΔE 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 ОСР, 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:

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

ΔE - накладка різниці потенціалів на робочому електроді, а I - струм, що протікає між WE та СЕ та виміряний при згаданій різниці потенціалів ΔE . 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 В на основі матеріалу робочого електрода та складу технологічного текучого середовища, в яке занурені електроди
- визначення струму I_{corr} корозії шляхом поділу згаданого параметра В 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 А - площа поверхні робочого електрода, що піддається впливу технологічного текучого середовища, а К - коефіцієнт перетворення.

- К являє собою коефіцієнт перетворення щільності струму (вимірюється в амперах на площу поверхні, наприклад А/см²) швидкості корозії, наприклад мм/рік. Даний коефіцієнт перетворення К 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 К розраховується відповідно до пункту 4.4 та Додатку X2 до згаданого стандарту ASTM.

- В експериментах, проведених автором заявки, значення К переважно становило від 9000 до 11000 мм/год. см²/А. Для сталі AISI 316 коефіцієнт К переважно знаходиться в діапазоні від 10600 до 10700, переважно дорівнює приблизно 10680 мм/год. см²/А. Для AISI 304 коефіцієнт К має дещо менше значення, переважно становить від 10500 до 10600, зазвичай приблизно 10520 мм/год. см²/А. Для супердуплексної сталі, придатної для використання в устаткуванні для виробництва сечовини, коефіцієнт К зазвичай становить від 9900 до 10000 мм/год. см²/А, переважно близько 9980 мм/год. см²/А. Наприклад, для сталі, відомої ринку як Uremium 29, К дорівнює приблизно 9985 мм/рік см²/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:

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

- де параметри b_a 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 (ΔE по відношенню до I), отриманих експериментально. Ці дані переважно збираються в діапазоні від -50 до +50 мВ, більш переважно від -10 до +10 мВ.

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

- Для визначення згаданих параметрів також можуть бути застосовані методи регресії.

Вищезгадана процедура визначення B суттєво спрощується для аерованого середовища, оскільки параметр $b_a \rightarrow \infty$, відповідно, рівняння Батлера-Фольмера може бути спрощено наступним чином:

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

5 Методи припасування та регресії можуть бути застосовані, як і в вищеописаному прикладі, для визначення параметрів I_{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
10 протиелектрод виготовлені з того ж матеріалу, що і робочий електрод.

Спосіб, пропонований 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, стрипера і конденсатора або будь-якої їхньої частини.

15 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.

20 Реалізація способу, пропонованого 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
25 потенціалу електродів.

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

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30

1. Спосіб визначення швидкості корозії одиниці обладнання установки для синтезу сечовини, за яким зазначена одиниця обладнання знаходиться в контакті з технологічним текучим середовищем установки для синтезу сечовини, яке являє собою водний розчин, що містить карбамат амонію, причому відповідно до способу використовують електроди, що занурюють в
35 згадане технологічне середовище, які являють собою принаймні робочий електрод, виготовлений з того ж матеріалу, що і згадана одиниця обладнання, електрод порівняння і протиелектрод, та де відповідно до способу:

а) визначають дані про поляризацію робочого електрода шляхом зміни електрохімічного потенціалу робочого електрода відносно електрода порівняння; і

40 б) визначають швидкість корозії одиниці обладнання на основі згаданих даних про поляризацію, причому зазначені електроди приводять в контакт з технологічним текучим середовищем шляхом їх розміщення в посудині високого тиску згаданої одиниці обладнання або шляхом відбору технологічного текучого середовища з лінії в точці, розташованій за потоком до або після зазначеної одиниці обладнання, та подачі зазначеної частини технологічного текучого
45 середовища до зонда, який включає електроди.

2. Спосіб за п. 1, за яким на згаданому кроці (а) виконують розгортку електрохімічного потенціалу робочого електрода відносно електрода порівняння та вимірювання струму, що проходить між робочим електродом та протиелектродом.

3. Спосіб за п. 2, за яким на кроці (а) електрохімічний потенціал робочого електрода відносно електрода порівняння розгортають в околі потенціалу розімкнутого ланцюга, що являє собою різницю потенціалів між робочим електродом і електродом порівняння, виміряну за відсутності електричного струму, що циркулює між робочим електродом і протиелектродом.

4. Спосіб за п. 3, за яким електрохімічний потенціал розгортають в діапазоні між -20 і +20 мВ порівняно зі згаданим потенціалом розімкнутого ланцюга.

55 5. Спосіб за п. 4, за яким електрохімічний потенціал розгортають зі швидкістю сканування менше 20 мВ/хв, переважно менше 10 мВ/хв.

6. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, за яким з даних про поляризацію обчислюють поляризаційний опір R_p наступним чином:

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

де ΔE - різниця потенціалів, накладена на робочий електрод і обчислювана як $\Delta E = E - OCP$, де E - електрохімічний потенціал робочого електрода, а OCP - потенціал розімкнутого ланцюга, I - струм, що проходить між робочим електродом та протиелектродом при згаданій ΔE .

5 7. Спосіб за п. 6, в якому на кроці (б):

визначають параметр B на основі матеріалу робочого електрода і складу технологічного текучого середовища;

визначають струм I_{corr} корозії наступним чином:

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

10 визначають швидкості C_{rate} корозії наступним чином:

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

де A - площа поверхні робочого електрода, що піддається впливу технологічного текучого середовища, а K визначають згідно зі стандартом ASTM G102-89, причому згаданий параметр B визначають наступним чином:

15 B знаходиться в діапазоні від 3,0 до 6,0 мВ, при тому, що робочий електрод виготовляють з супердуплексної нержавіючої (аустенітно-феритної) сталі і занурюють у водний розчин карбамату амонію і в розчин не вводять пасивуючий кисень, або

B обчислюють з наступного рівняння:

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.3 * (b_a + b_c)},$$

20 де параметри b_a та b_c являють собою нахил Тафеля відповідно для анодної та катодної складових.

8. Спосіб за п. 7, за яким робочий електрод виготовляють з супердуплексної нержавіючої сталі і піддають впливу технологічного текучого середовища, в яке не доданий пасивуючий кисень, а B знаходиться в діапазоні від 3,5 до 5,0 мВ і переважно дорівнює або приблизно дорівнює 4,7 мВ.

25 9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, за яким робочий електрод, електрод порівняння та протиелектрод виготовляють з одного й того самого матеріалу.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, за яким згадана одиниця обладнання є частиною секції синтезу сечовини під високим тиском або контуру синтезу сечовини, зокрема, реактора синтезу, стрипера, конденсатора або їх частини.

30 11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, за яким робочий електрод, електрод порівняння та протиелектрод розташовують концентрично на згаданому зонді.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, що здійснюють безперервно.