

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ЭКОР»

ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРЕДЛОЖЕНИЕ

на поставку системы контроля коррозионного состояния
технологического оборудования из углеродистой стали в отделении
очистки газа от CO₂

2012

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время контроль (мониторинг) коррозионного состояния и регулирование скорости коррозии аппаратов и трубопроводов, контактирующих с агрессивными средами, по степени важности приобретают такое же значение, как контроль и регулирование основных параметров технологических процессов.

Активная форма коррозионного контроля предусматривает проведение на основе получаемой информации технологических и антикоррозионных мероприятий, позволяющих снизить скорость коррозии до допустимых значений.

С помощью систем коррозионного контроля удалось эффективно решить проблемы контроля и защиты от коррозии промышленного оборудования в сернистых, фосфорнокислых, солянокислых, хлоридсодержащих, аммиачных средах, а также оборотной воде, растворах удобрений и растворах очистки газов от CO_2 .

Было установлено, в частности, что в агрегатах синтеза аммиака среды очистки газов от CO_2 имеют высокую коррозионную активность по отношению к углеродистым сталям. Так, в 25%-ном растворе K_2CO_3 , насыщенном CO_2 , скорость коррозии углеродистой стали при повышенных температурах (около 100°C) может достигать 10 мм/год (см. приложение 1). В горячих насыщенных CO_2 растворах моноэтаноламина (МЭА) скорость коррозии углеродистой стали составляла 0,3 мм/год, однако при этом срок службы оборудования не превышал 2,5 года из-за локальных коррозионных разрушений.

Для снижения скорости коррозии оборудования в горячих поташных растворах в качестве ингибитора используется пятиокись ванадия. Однако ингибирующая (критическая) концентрация V^{+5} -ионов зависит от ряда условий - как технологических (температура, содержание CO_2 и т.д.), так и коррозионных (состояние поверхности стали, ее потенциал).

В настоящее время контроль содержания ингибитора и коррозии оборудования в растворе «Карсол» осуществляют по результатам лабораторных анализов ионов ванадия и ионов железа.

Основными недостатками лабораторного метода определения ионов ванадия и железа являются периодичность анализа (один раз в сутки), а также его трудоемкость и субъективность.

Недостатком определения скорости коррозии коррозионно-электрохимическими методами в лабораторных условиях является сложность моделирования условий промышленного аппарата (давление до 28 атм, температура выше 100°C , орошение поверхности, насыщение CO_2 и пр.).

Исследования показали, что наиболее эффективным способом определения и поддержания пассивного состояния оборудования является контроль коррозионного состояния по потенциалу.

Существует однозначная зависимость скорости коррозии углеродистой стали в поташных растворах от значения потенциала коррозии (см. приложение 1. рис.3). Поэтому потенциал поверхности оборудования наиболее объективно отражает его коррозионное состояние.

Резкое повышение скорости коррозии оборудования является следствием нарушения пассивного состояния. При этом для снижения скорости коррозии оборудования до допустимых величин требуется повышенная концентрация пятивалентного ванадия, а для поддержания пассивного состояния концентрация V^{+5} -ионов может быть снижена в несколько раз.

2. ТЕХНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Разработана и успешно эксплуатируется система контроля коррозионного состояния технологического оборудования из углеродистой стали в отделении очистки газа от CO_2 .

В основу работы системы положен метод контроля коррозионного состояния оборудования по потенциалу, основанный на зависимости величины скорости коррозии пассивирующегося металла от величины потенциала его поверхности.

Электрохимический метод определения концентрации ингибитора в потоке технологического раствора основан на зависимости величины катодного и анодного тока от концентрации пяти- и четырехвалентного ванадия соответственно.

Назначение системы:

Система предназначена для контроля коррозионного состояния оборудования отделения очистки газа от CO_2 по потенциалу, а также контроля содержания пяти- и четырехвалентного ванадия в растворе «Карсол».

Система осуществляет:

- непрерывный контроль коррозионного состояния оборудования и сигнализацию о возможном нарушении пассивного состояния;
- непрерывный контроль динамики изменения концентрации пяти и четырехвалентного ванадия непосредственно в потоке технологического раствора «Карсол».

Система включает датчики, устанавливаемые в местах, наиболее подверженных коррозионным разрушениям; барьеры искрозащиты, потенциостатические устройства и промышленные компьютеры, располагаемые на ЦПУ.

В дополнение к существующему аналитическому методу контроля скорости коррозии оборудования и содержания ингибитора в растворе «Карсол» предлагаемая система позволит:

- за счет эффективного контроля коррозионного состояния оборудования снизить вероятность аварийных остановок агрегата аммиака по причине коррозионных разрушений (приложение 1);
- за счет непрерывного измерения потенциала коррозии оборудования в условиях эксплуатации своевременно определить момент смещения потенциала в зону активного растворения и оперативно принять меры по сохранению пассивного состояния поверхности металла; снизить скорость коррозии технологического оборудования отделения очистки газа от CO_2 до нормативных величин;
- за счет непрерывного определения концентрации пяти- и четырехвалентного ванадия непосредственно в потоке технологического раствора своевременно принимать меры по регенерации ингибитора;
- за счет одновременного контроля коррозионного состояния оборудования и определения концентрации ингибитора значительно снизить расход ингибитора коррозии при большей его эффективности (см. приложение 2, рис.5).

Использование компьютера даёт возможность наглядно представлять информацию о коррозионном состоянии оборудования, сохранять и просматривать историю процесса ингибиторной защиты.

Длительная и безотказная работа систем контроля коррозионного состояния оборудования и электрохимических параметров технологических растворов на ряде химических предприятий позволила уменьшить коррозионные разрушения оборудования и осуществлять контроль состава технологических сред.

В 2003 г. в цехе аммиак-3 на ОАО «Гродно Азот» была внедрена система контроля коррозионного состояния технологического оборудования из углеродистой стали в

отделении очистки газа от CO₂, которая успешно эксплуатируется в течение 3-х лет (приложение 3).

Краткая техническая характеристика системы:

- количество точек контроля коррозионного состояния оборудования, шт. - до 18;
- количество точек контроля концентрации ингибитора, шт. - 2;
- диапазон измерения потенциала оборудования $\pm 1000\text{мВ}$;
- диапазон измерения концентрации пентавалентного ванадия до 1,0%;
- диапазон измерения концентрации четырехвалентного ванадия до 0,5%.

Например, для отделения очистки газа от CO₂ агрегата фирмы ТЕС система включает:

- датчики коррозионного состояния и концентрации ингибитора – 12 шт. (включая резервные);
- потенциостатическое устройство (потенциостат)– 3 шт.(включая резервный);
- блок искрозащиты - 3 шт (включая резервный);
- промышленный компьютер – 1 шт;
- программное обеспечение.

Инженерные работы включают:

- обследование отделения очистки газа от CO₂, определение и согласование точек контроля. Выдача рабочей документации на узлы ввода датчиков. Согласование технических требований;
- коррозионно-электрохимические исследования углеродистой стали в модельных средах в лабораторных условиях, определение защитных потенциалов и концентраций ингибитора, определение их значений в зависимости от различных факторов;
- разработка и выдача инструкции по эксплуатации системы;
- комплектация системы оборудованием;
- авторский надзор за монтажом датчиков;
- монтаж и пуско-наладка системы;
- обучение обслуживающего персонала;
- проведение гарантийных испытаний, сдача системы в эксплуатацию.

Предлагаемая система может быть внедрена в течение 4 месяцев.

Постоянный контроль коррозионного состояния существенно снизит расход дорогостоящего ингибитора и повысит надежность работы оборудования.

Приложение 1

РАСЧЕТ

предполагаемого экономического эффекта от внедрения системы,
полученного за счет предотвращения коррозионных разрушений оборудования

1. Вероятность остановки агрегата из-за коррозионных разрушений оборудования
– 1 раз в 20 лет.

2. Минимальные убытки от остановки и пуска агрегата:

$$1500\text{т/сутки} \times 1100 \text{ м}^3/\text{т} = 1650000 \text{ м}^3/\text{сутки}$$

$$1650000 \text{ м}^3/\text{сутки} \times 3 \text{ сут} = 4950000 \text{ м}^3$$

$$4950000 \text{ м}^3/1000 \times 300 \text{ долл.США} = 1\,485\,000 \text{ долл. США},$$

где 1500т/сутки – производительность агрегата аммиака;

1100 м³/т – расход газа;

3 суток – продолжительность остановки и пуска;

300 долл.США – стоимость 1000 м³ природного газа на 1.12.11 г.

3. В расчете на 1 год убытки составляют:

$$1\,485\,000/20 \times 8,0 = 594\,000 \text{ грн.}$$

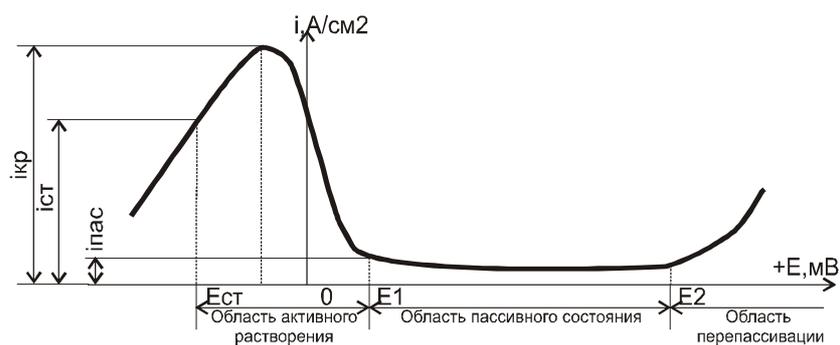


Рис.1

$E_{ст}$, $i_{ст}$ - стационарный потенциал и ток растворения
 E_1 , E_2 - нижний и верхний пределы пассивной области
 $i_{пас}$ - ток пассивного состояния
 $E_{кр}$, $i_{кр}$ - критические потенциалы и ток

Защита металлов от коррозии с помощью ингибиторов окислительного типа (например, NO_3^- -ионов) основана на явлении пассивации металлов.

Возможность пассивации металлов определяется характером анодной поляризационной кривой, которая для пассивирующихся металлов имеет вид (рис.1).

На поляризационной кривой показана зависимость тока (скорости коррозии) от потенциала, установившегося на поверхности металла.

При отсутствии ингибитора на поверхности металла самопроизвольно устанавливается стационарный потенциал ($E_{ст}$), которому соответствует высокая скорость коррозии. Если сместить потенциал в область пассивного состояния (E_1 - E_2), то скорость коррозии резко уменьшается, что видно по величине поляризующего тока ($i_{пас}$). Таким образом, задача ингибиторной защиты металлов от коррозии сводится к смещению потенциала защищаемой поверхности в пассивную область и длительному поддержанию его в этой области.

Метод ингибиторной защиты предусматривает смещение и поддержание потенциала защищаемой поверхности металла в пассивной области с помощью создания и поддержания, необходимых для этого концентраций ингибитора.

При создании достаточной концентрации ингибитора потенциал защищаемой поверхности металла смещается из области активного растворения в пассивную область и скорость коррозии уменьшается. Однако при переходе потенциала от стационарного в пассивную область на анодной поляризационной кривой (рис.1) наблюдается увеличение тока, что соответствует критическому значению потенциала $E_{кр}$. Следовательно, при осуществлении ингибиторной защиты необходимо чтобы концентрация ингибитора была достаточной для преодоления критического потенциала. После пассивации поверхности металла для поддержания пассивного состояния требуется значительно меньше ингибитора.

При значительном уменьшении концентрации ингибитора потенциал самопроизвольно возвращается к стационарному значению, т.е. происходит активирование поверхности оборудования и его усиленная коррозия.

Для каждого конкретного случая (природа агрессивной среды и защищаемого металла, температура и др.) вид поляризационной кривой различен. Поэтому для осуществления контроля коррозионного состояния оборудования и ингибиторной защиты необходимо в лабораторных условиях снять поляризационную кривую, определить границы области активного растворения и пассивной области. По коррозионным данным определяется оптимальное значение защитного потенциала.

Принцип контроля коррозионного состояния оборудования по потенциалу основан на зависимости величины скорости коррозии пассивирующегося металла от величины потенциала его поверхности.

На рисунке 1 представлен общий вид и описание типичной анодной поляризационной кривой для пассивирующихся металлов. На рисунке 2 представлены реальные анодные поляризационные кривые углеродистой стали в 25%-ном K_2CO_3 . Как видно из рисунка, чем выше температура, тем больше величина критической плотности тока пассивации ($i_{кр}$) и, следовательно, тем больше должна быть концентрация ингибитора, чтобы перевести углеродистую сталь в пассивное состояние. Для температуры $100^\circ C$ ингибирующая концентрация порядка 0,4% V_2O_5 .

Если концентрации V_2O_5 окажется недостаточно для преодоления $i_{кр}$, то, являясь ингибитором окислительного типа, V_2O_5 сместит стационарный потенциал коррозии ($E_{стац.}$) к более положительным значениям потенциала (при этом потенциал останется в области активного растворения) и увеличит скорость коррозии стали.

С другой стороны, если углеродистая сталь уже пассивна ($E < - 300 мВ$), поддерживать пассивное состояние можно концентрацией V_2O_5 значительно меньшей, чем для преодоления $i_{кр}$.

На рисунке 3 представлена зависимость скорости коррозии углеродистой стали от величины потенциала. Смещение потенциала от $E_{стац.}$ к более положительным значениям - до $E_{кр}$ значительно увеличивает скорость коррозии (такая опасность возникает при концентрациях ингибитора, недостаточных для перевода стали из активного в пассивное состояние). При потенциалах пассивной области ($< 300 мВ$) скорость коррозии стали порядка $0,01 \div 0,05 г/м^2 \text{ час}$. Поддержание потенциала в этой области обеспечит низкую скорость коррозии углеродистой стали.

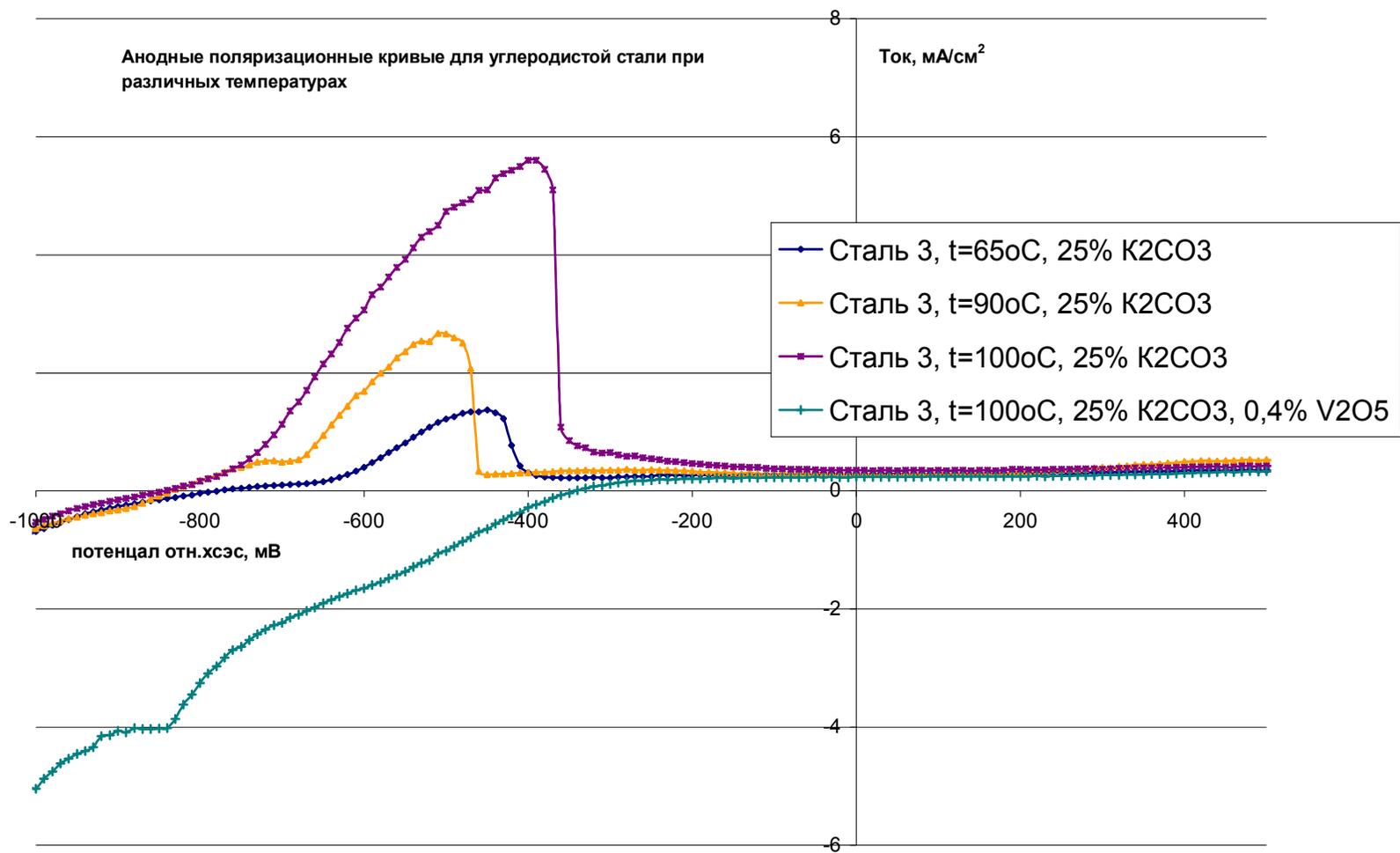


Рис.2

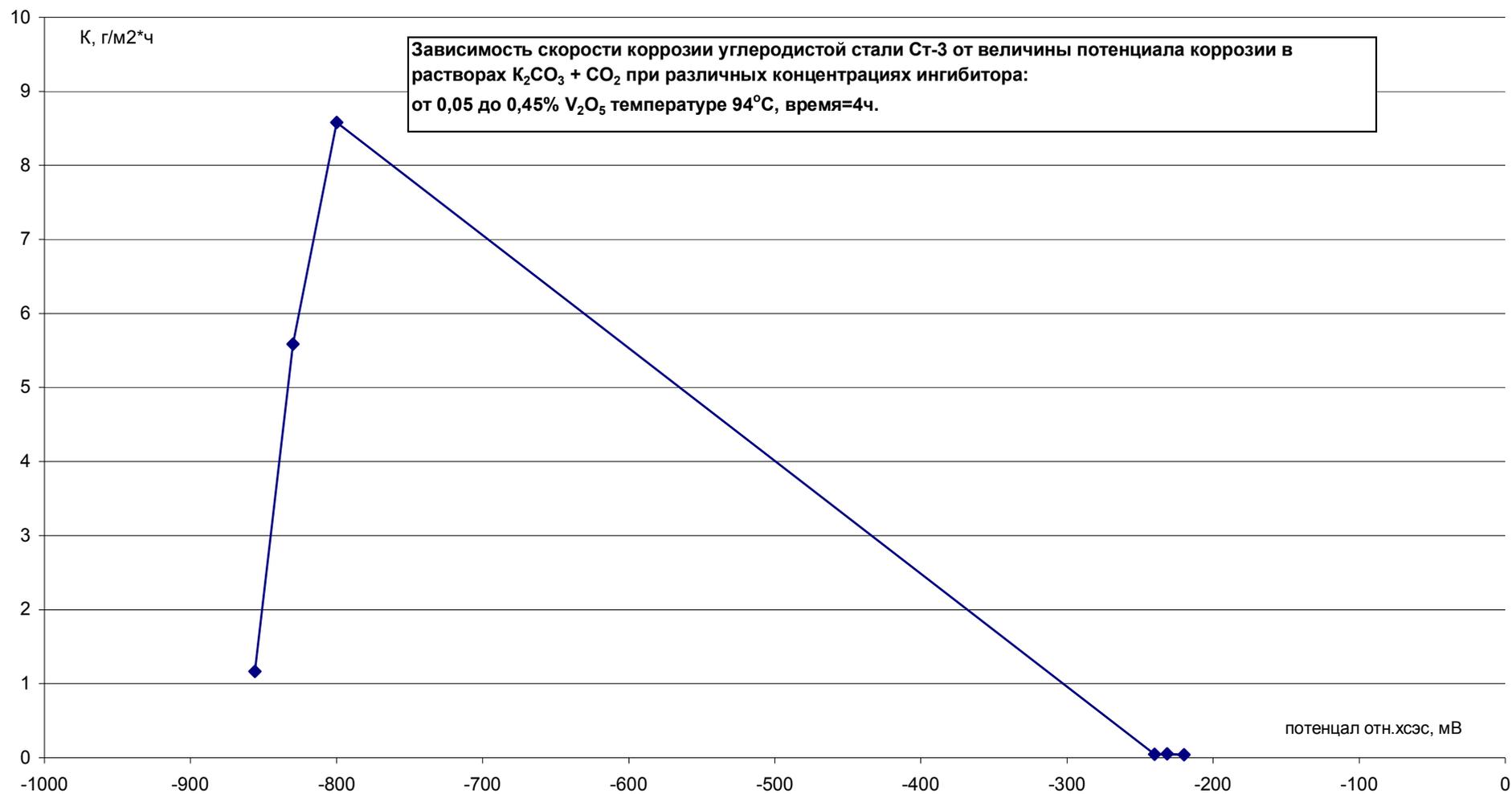


Рис.3

Приложение 2

Принцип определения ионов V^{+5} и V^{+4} основан на зависимости величины катодного и анодного тока на индикаторном поляризуемом электроде от величины концентрации этих ионов. На рисунке 4 представлены вольтамперные кривые, снятые на индикаторном электроде. На анодной ветви кривой происходит окисление ионов V^{+4} , а на катодной ветви - восстановление ионов V^{+5} (чем выше концентрация таких ионов, тем больше величина анодного и катодного тока, соответственно). Следовательно, увеличение и уменьшение катодного и анодного тока будет свидетельствовать об изменении концентрации V^{+5} (катодный ток) и V^{+4} (анодный ток) в растворе.

На рисунке 5 представлена зависимость во времени величины потенциала углеродистой стали при изменении концентрации ингибитора, а также измеренные значения токов окисления и восстановления, связанные с концентрациями V^{+4} и V^{+5} в модельном бедном карбонатном растворе.

Стационарный потенциал коррозии углеродистой стали в исследуемых условиях $E_{кор}$ равен -840мВ при отсутствии ингибитора. Увеличение концентрации ингибитора до 0,1% смещает потенциал до -790мВ и в дальнейшем при увеличении концентрации V_2O_5 до 0,32% потенциал углеродистой стали остаётся в области потенциалов активного растворения. При достижении концентрации выше 0,4% V_2O_5 потенциал углеродистой стали смещается в пассивную область.

Таким образом, система фиксирует изменение концентрации V^{+5} и V^{+4} , а также коррозионное состояние углеродистой стали.

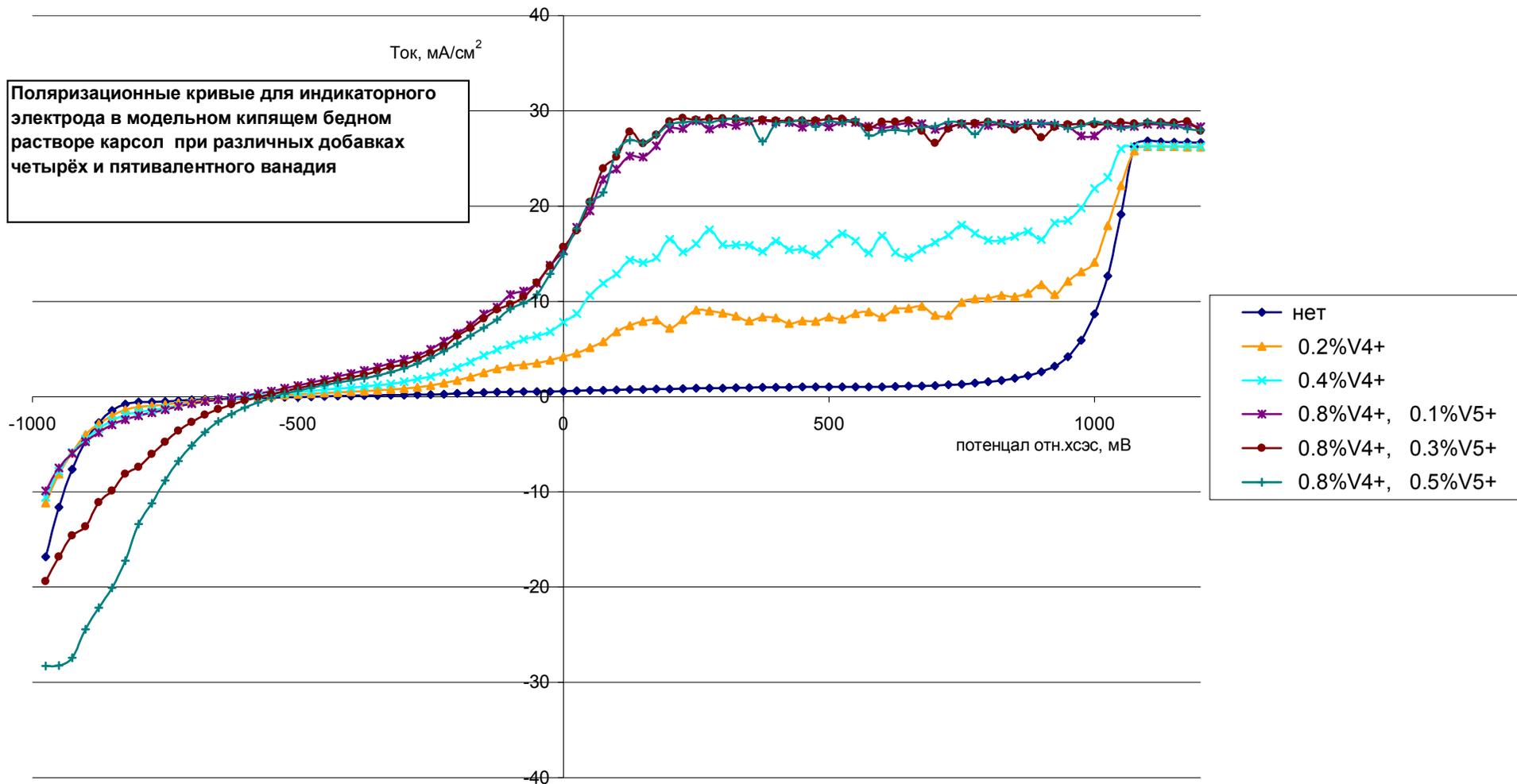


Рис.4

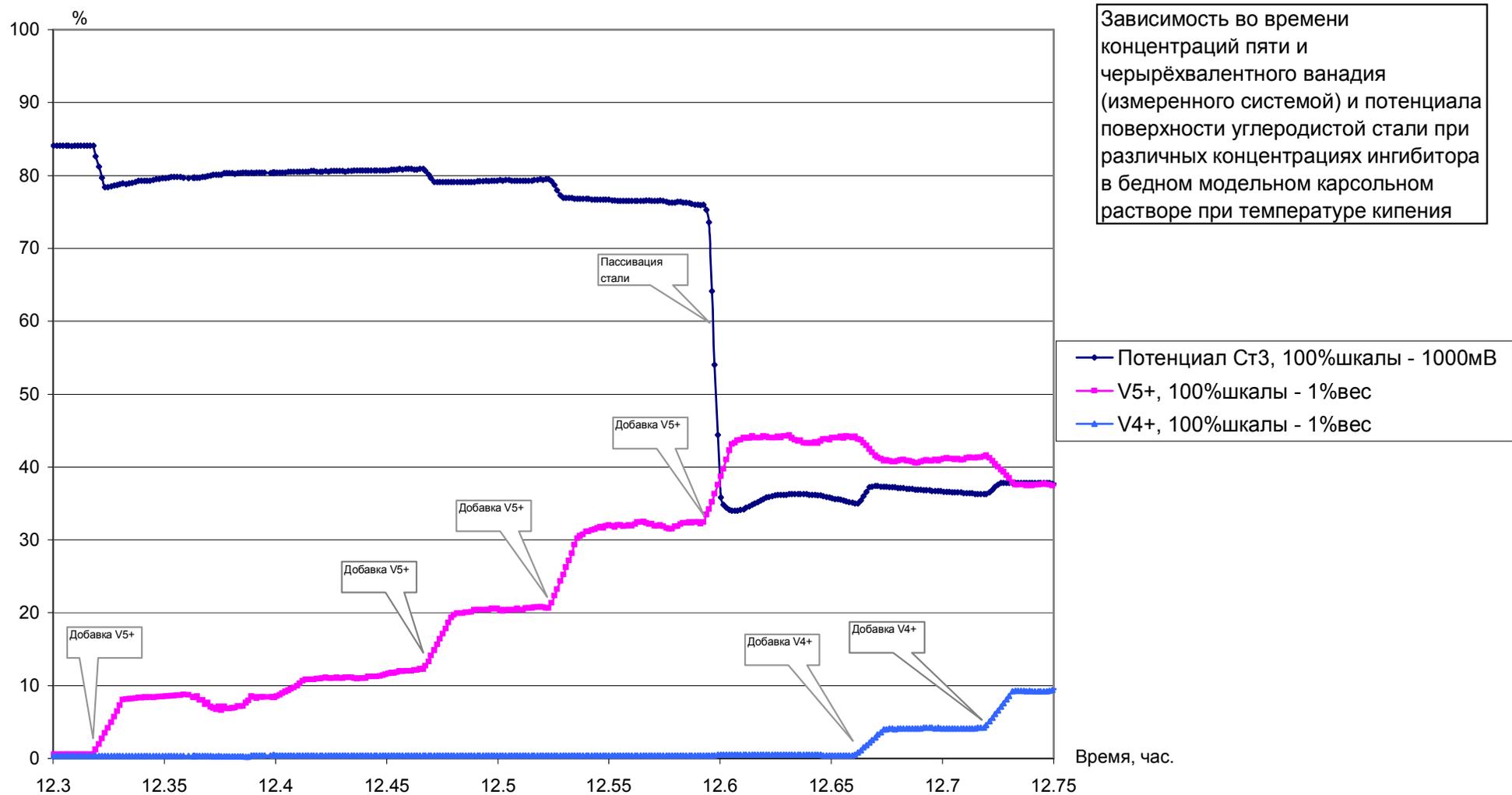


Рис.5

Приложение 3

25.08.05
г. Гродно



Утверждаю
Гл. инженер ОАО «ГродноАзот»
_____ А.В.Сиротин
« 27 » _____ 2005 года

Протокол

технического совещания по результатам эксплуатации системы контроля коррозионного состояния технологического оборудования из углеродистой стали в отделении очистки газа от CO₂ цеха амиака-3 очереди ПРИСУТСТВОВАЛИ:

от ОАО «Гродно Азот»

Сурус Л.И. - нач.цеха аммиак-3

Титко В.М. – зам.нач.цеха по КИПиА

Павлович Ю.О. –зам. нач цеха по технологии

Вронко Ю.Ф. – зам. гл. метролога

Байчук В.И. гл. технолог ПТО

от ГП «Химтехнология», г.Северодонецк

А.А.Анохин

научный сотрудник

Сморода М.

ведущий специалист

Рассмотрели: опыт эксплуатации системы контроля коррозионного состояния технологического оборудования из углеродистой стали в отделении очистки газа от CO₂ цеха амиака-3

В период с момента ввода в эксплуатацию в октябре 2003 г. до остановки на капитальный ремонт в июле 2005 г. система выполняла контроль коррозионного состояния технологического оборудования, а также измерение и индикацию концентрации четырех- и пятивалентного ванадия.

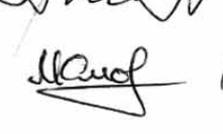
Результаты эксплуатации системы:

1. Датчики коррозионного состояния осуществляли контроль коррозионного состояния оборудования по потенциалу в абсорбере поз.101Е, точки А,В,С.
2. Датчики коррозионного состояния выдерживают рабочие условия эксплуатации (давление, температура)

3. Контроль концентрации ингибитора (V^{4+} , V^{5+}) осуществлялся при помощи датчиков, установленных на трубопроводе выхода раствора из теплообменника 107С, перед всасом насоса 106J/А.
4. Датчики концентрации непрерывно фиксировали динамику изменения концентрации V^{4+} , V^{5+} .
5. Приборная часть системы (барьеры взрывозащиты, потенциостаты, промышленный компьютер с платами ввода-вывода и ПО «Сикоре») работали без отказов.
6. Получены разрешительные документы на эксплуатацию системы. Система внесена в Госреестр Республики Беларусь.
7. В результате использования системы удалось снизить расход ингибитора (V_2O_5) до 50 кг за 1,5-2,0 года, а также существенно уменьшить количество осадка в оборудовании.
8. Увеличение содержания железа в растворе Бенфильд не наблюдалось (коррозия в норме).

По результатам эксплуатации системы ГП «Химтехнология» до 1 октября 2005 г. выдаст рекомендации по улучшению работы системы.

Подписи:

 /Вронко/
 - /Байчук/
 /Сурус/
 /Павлович/
 /Титко/
 /Анохин/
 /Смородов/

И-655 2554
04.11.05 03.11.05

ВЫПИСКА

из протокола заседания НТК Госстандарта по
метрологии №06-2005 от 30.06.2005 г.

6.1 О признании результатов метрологической аттестации Технического комплекса контроля коррозионного состояния технического оборудования из углеродистой стали в отделении очистки газа от CO_2 , изготовитель ГПНИИ "Химтехнология", г. Северодонецк Луганской обл., Украина, заказчик – ГП НПО "Азот", РБ.

Решили:

- признать результаты метрологической аттестации и разрешить применение комплекса в РБ;
- подлежат поверке с межповерочным интервалом 1 год согласно методике поверки, представленной изготовителем;
- признать действующими на территории РБ методики выполнения измерений №58 и №59.

Секретарь НТК



Я.В. Скуматов

Ж-319 240
13.10.03 09.10.03



ДЕПАРТАМЕНТ
ПА НАГЛЯДУ ЗА БЯСПЕЧНЫМ
ВЯДЗЕННЕМ РАБОТ У ПРАМЫСЛОВАСЦІ
І АТАМНАЙ ЭНЕРГЕТЫЦЫ
МІНІСТЭРСТВА ПА НАДЗВЫЧАЙНЫХ
СІТУАЦЫЯХ РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ
(ПРАМАТАМНАГЛЯД)

вул. Казінца, 86, корп. 1, 220108, г. Мінск
тэл. (017) 278-43-03; факс 278-43-00

27.08.03 № 05-2641
На № ЖЦО 7-43/от 14.08.03

ДЕПАРТАМЕНТ
ПО НАДЗОРУ ЗА БЕЗОПАСНЫМ
ВЕДЕННЕМ РАБОТ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ
МИНИСТЕРСТВА ПО ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ
СИТУАЦИЯМ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
(ПРОМАТОМНАДЗОР)

ул. Казинца, 86, корп. 1, 220108, г. Минск
тел. (017) 278-43-03; факс 278-43-00

Довголю Л.Ю.
13.10.03

Зам. директора по научной работе
НИИ «Химтехнология»
Родину Л.В.
Ул. Вилесова 1,
93400, г. Северодонецк, Украина.
Факс: (06452) 25042,

Рассмотрев техническую документацию на датчики концентрации с блоками искрозащиты типа БИЗ-ВБР (Техническое описание, Свидетельство о взрывозащищенности электрооборудования №2141, Разрешение № РРС 04-5457, Условия применения) считаем возможным применение в програмно - техническом комплексе контроля коррозионного состояния технологического оборудования из углеродистой стали датчиков концентрации с маркировкой взрывозащиты «Ex ib 11 СТ5» в комплекте БИЗ-ВБР, и блоков искрозащиты БИЗ-ВБР с маркировкой взрывозащиты «Ex ib 11 С(X)», на поднадзорных объектах ОАО «Гродно-Азот».

Датчики концентрации с блоками искрозащиты типа БИЗ-ВБР должны применяться в соответствии с требованиями гл. 7.3 «Правил устройства электроустановок».

Заместитель начальника
Проматомнадзора



М.В.Слободчиков