

Георгій ВАСИЛЬЄВ, Андрій НОВОСАД

ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ КОРОЗИМЕТРІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ МЕТОДУ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ В ТЕПЛОВИХ МЕРЕЖАХ

*Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
пр. Перемоги, 37, корп. 4, м. Київ, 03056. E-mail: g.vasyliiev@kpi.ua*

Georgii VASYLIEV, Andrii NOVOSAD

INDUSTRIAL TESTING OF NEW GENERATION CORROMETERS BASED ON LPR TECHNIQUE IN HEATING SUPPLY NETWORKS

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37, Peremohy Pr., build. 4, Kyiv, Ukraine. E-mail: g.vasyliiev@kpi.ua*

ABTRACT

Operation of heat networks in conditions of rigorous gas savings leads to an aggravation of corrosive problems. Reducing the temperature of the coolant leads to incomplete deaeration of feed water, which increases the speed of internal corrosion of the pipelines and makes the problem of controlling the rate of corrosion extremely relevant.

Specialists of Igor Sikorsky KPI developed new generation microprocessor corrometers based on the polarization resistance method (LPR), which allows to determine the instantaneous corrosion rate, store the results of monitoring in the internal memory and transfer the results to a personal computer for the analysis of the corrosive situation. Corrometers are equipped with new corrosion probes of type DK-2, the main feature of which is the presence of a lubricator, which enables to install and remove the probe without stopping the pipeline during the heating season.

The industrial tests of the new generation of IC-4s corrometers with corrosion probes DK-2 on the objects of the heat-generating company of Kyiv during the heating season 2016/17 have been carried out. The tests were carried out at three boiler houses of different capacities. At one of the boiler houses during this period, inhibitor water treatment to reduce corrosion and scale formation was performed. As a result of the tests, the high sensitivity of the corrometers was established to the changes in the water aggressiveness, feed volumes and dosage of inhibitors. The difference between the results of the traditional weight loss technique for determining the corrosion rate in thermal networks and the polarization resistance technique does not exceed 5-10%, which is sufficient for industrial corrosion monitoring. According to the results of testing the equipment for corrosion monitoring is recommended for implementation as an alternative to the traditional weight loss method.

KEY WORDS: *hot water supply system, corrosion rate, surface films, linear polarization resistance, corrosion monitoring instrument.*

ВСТУП

Основну частину металофонду систем тепlopостачання України становлять теплові мережі. Загальна протяжність теплових мереж України у двохтрубному вимірі становить 24,3 тис. км. Від надійної та безперебійної роботи теплових мереж залежить якість опалення та гарячого водopостачання, робота муніципальних об'єктів (шкіл, дитячих садків, лікарень) і в цілому енергетична безпека країни. Для економії енергоносіїв теплогенерувальні компанії змушені знижувати температуру теплоносіїв. Така економія дозволяє зменшити витрати, проте негативно впливає на якість водopідготовки. Зокрема, при недостатній температурі води в тепловій мережі деаерація живильної води відбувається неповністю. Це призводить до зростання вмісту корозійно-агресивних газів у тепловій мережі – кисню та діоксиду вуглецю, і, як наслідок, зростання швидкості корозії.

Безпечна експлуатація теплових мереж в умовах потенційного збільшення корозійної агресивності теплоносія не може бути забезпечена лише періодичним корозійним контролем і потребує впровадження методів неперервного корозійного моніторингу в режимі реального часу. Фахівцями КПШ ім. Ігоря Сікорського розроблені сучасні мікропроцесорні корозиметри нового покоління серії ІК-4 [1–6]. Дані прилади працюють у комплекті з двохелектродними давачами корозії типу ДК-2 та входять до складу системи корозійного моніторингу. Така система, при встановленні її в котельній, здатна забезпечити неперервний контроль за корозійною агресивністю теплоносія, виконувати збір даних та автоматичну сигналізацію, якщо швидкість корозії перевищує допустимий рівень.

Метою даного дослідження було здійснення промислових випробувань приладів корозійного контролю ІК-4с із давачами ДК-2 у теплових мережах, а саме визначення корозивності теплоносія в режимі реального часу, оцінка впливу на корозивність об'ємів підживлення, притоків недеаерованої води, зміни в дозуванні реагентів та встановлення відповідності між результатами визначення швидкості корозії традиційним ваговим методом і електрохімічним методом поляризаційного опору.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для корозійного моніторингу в режимі реального часу у корозиметрах ІК-4 застосовано електрохімічний метод визначення швидкості корозії за поляризаційним опором металу. В рамках пілотного проекту в теплових мережах м. Києва було встановлено наступне обладнання.

1. Двохелектродні давачі корозії ДК-2. Давач є первинним перетворювачем системи корозійного моніторингу, монтується безпосередньо в трубопровід. Спеціальна конструкція давача дозволяє проводити його вилучення без зупинки тепломережі. Чутливими елементами давача є електроди, виготовлені із маловуглецевої сталі Ст20. Всього було змонтовано 6 давачів на прямих, зворотних трубопроводах і трубопроводах підживлення теплової мережі.

2. Стационарний корозиметр ІК-4с. Прилад призначений для виконання автоматичного корозійного моніторингу. Один прилад працює у комплекті із двома давачами корозії типу ДК-2. Результати визначення миттєвої швидкості корозії (mm/year) заносяться у внутрішню пам'ять приладу, звідки можуть бути зчитані на комп'ютер для подальшої обробки та аналізу. 4 корозиметри було змонтовано та підключено до відповідних давачів корозії.

3. Портативний корозиметр ІК-4п. Переносний прилад із автономним живленням. Працює в комплекті із датчиком корозії ДК-2. Дозволяє періодично визначати швидкість корозії та зберігати результати у внутрішню пам'ять. У подальшому результати можуть бути зчитані на комп'ютер для подальшої обробки та аналізу.

Обладнання встановлене на трьох котельнях різної потужності (1 квартальна та 2 районні). Корозиметри ІК-4с реєстрували миттєві значення швидкості корозії з інтервалом 6 h з автоматичною реєстрацією результатів. Архів даних зчитувався та аналізувався кожні 2 тижні. З кривих залежності швидкості корозії від часу було визначені середні значення швидкості корозії за весь період моніторингу. Заміри індикатором ІК-4п здійснювали на тих самих давачах один раз у 2–4 тижні.

Після закінчення опалювального сезону з теплових мереж були вилучені традиційні зразки-свідки для визначення швидкості корозії ваговим методом. Результати вагового методу порівнювалися із середніми значеннями, визначеними із результатів корозійного моніторингу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Корозійний моніторинг на квартальній котельні. На даній котельній проводяться дослідно-експлуатаційні випробування технології обробки тепломережевої води засобом протинакипним протикорозійним “ЛВХ-1.1В” в умовах відключення штатної установки пом'якшення води Na-катіонітними фільтрами з дозуванням реагенту пропорційно до об'єму підживлення [7, 8].

На початку опалювального сезону 2016–2017 рр. на трубопроводі тепломережі було встановлено обладнання для вимірювання миттєвої швидкості корозії (давачі корозії). Додатково на котельній було встановлено традиційні індикатори корозії (індикаторні пластини) для визначення швидкості корозії ваговим методом. Вимірювання розпочато з 05.11.2016 р.

Криві зміни миттєвої швидкості корозії з часом наведено на рис. 1 Для порівняння на рис. 2 нанесено також дані за об'ємом підживлення та дані за вмістом фосфатів у мережній воді. Концентрація фосфатів характеризує концентрацію реагенту “ЛВХ-1.1”.

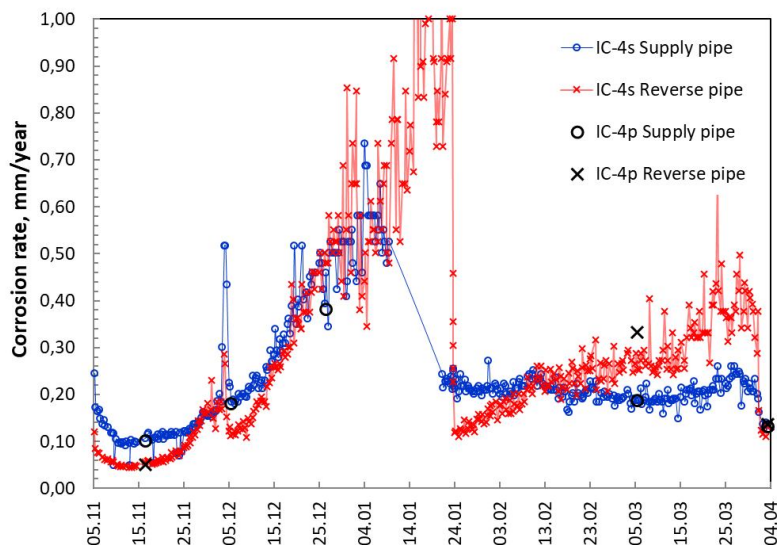


Рис. 1. Залежності швидкості корозії від часу на квартальній котельні.

Fig. 1. Corrosion rate vs. time on quarter boiler house.

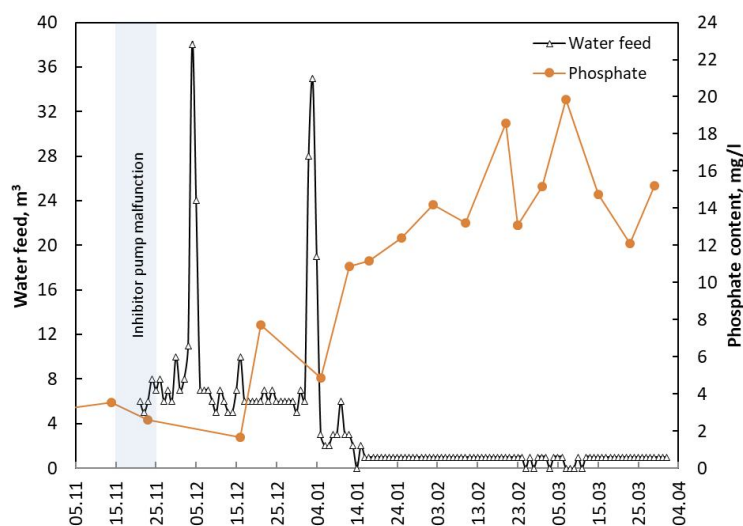


Рис. 2. Об'єм підживлення і концентрація фосфатів, квартальна котельня.

Fig. 2. Feed rate and phosphate content on quarter boiler house.

Вихідний рівень швидкості корозії дорівнював 0,1 mm/year у трубопроводі подачі мережевої води та 0,05 mm/year у зворотному трубопроводі. За період з 14.11.16 по 25.11.16 дозування реагенту не здійснювалось із причини виходу з ладу насоса-дозатора та проведення в котельній ремонту із заміни трубопроводу підживлювальної води. З цього часу за показаннями давачів корозії відзначається поступове зростання швидкості корозії – на зворотному трубопроводі швидкість корозії зростає до 0,1 mm/year.

Піки на кривих швидкості корозії повністю узгоджуються із даними об'єму підживлення (див. 04.12.16, 03.01.17), що свідчить про суттєвий вплив на швидкість корозії аварійних пошкоджень мережевих трубопроводів і високу чутливість обладнання корозійного моніторингу. Після відновлювальних робіт та заповнення мережі в систему додавався значний об'єм підживлювальної води. Оскільки насос-дозатор вводить фіксовану дозу реагенту, під час різкого збільшення об'єму підживлювальної води потрібен деякий час для насичення мережі

достатньою кількістю реагенту. Тому, вірогідною причиною росту швидкості корозії за період 05.12.16–10.01.17 є недостатня кількість реагенту, що був втрачений внаслідок прориву та ремонтних робіт. Кисень, що потрапив до системи у великій кількості, призвів до зростання швидкості корозії, і лише при досягненні в системі достатньої кількості реагенту швидкість корозії почала знижуватись. Починаючи з 09.01.17 спостерігався ріст концентрації фосфатів до рівня 20 mg/l за рахунок збільшення дози реагенту. Цьому відповідає швидке зниження швидкості корозії з 0,6 до 0,2 mm/year в період з 09.01.17 по 22.01.17.

У подальшому швидкість корозії тримається на постійному рівні – 0,2 mm/year на давачі, встановленому у трубопроводі подачі, і повільно зростає з 0,15 до 0,3 mm/year на зворотній лінії трубопроводу. Після закінчення опалювального сезону результати визначення миттєвої швидкості корозії було проінтегровано для визначення середнього значення швидкості корозії. Дані представлено в таблиці.

14.04.17 відбулося зняття індикаторів корозії. Одразу привернув увагу той факт, що на поверхні відсутні коричневі продукти корозії, поверхня вкрита рівномірним шаром чорного кольору. Локальні осередки корозії не спостерігалися. Після відповідної підготовки індикаторів корозії визначили глибинний показник швидкості корозії ваговим методом. Результати також наведено в таблиці.

Порівняння результатів вагового та електрохімічного методів визначення швидкості корозії на даній котельні показало, що розходження між цими методами не перевищує 5 %. При цьому обладнання корозійного моніторингу дозволяє в режимі реального часу оцінити ефективність інгібіторного захисту, вплив підживлення та концентрації фосфатів на швидкість корозії.

Реагент «ЛВХ-1.1В» має протикорозійні властивості, але отримані значення швидкості корозії перевищили норматив 0,05 mm/year. Можливою причиною низької ефективності реагенту в якості інгібітора є його поглинання шламом, що у великій кількості знаходиться в теплоносії. Джерелом шламу є осади на внутрішній поверхні труб. Під дією реагенту вони розчиняються, але з системи не виносяться.

Для перевірки вмісту фосфатів у шламі виконано забір води із нижнього колектора котла. Шлам було відфільтровано, висушено та проаналізовано на вміст фосфору рентгенофлюорисцентним методом. Встановлено, що вміст фосфору в шламі становить 2,6 %. Це підтверджує припущення щодо накопичення інгібітора в шламі, що призводить до зниження його концентрації у воді. Внаслідок поглинання реагенту шламом, його кількість у системі недостатня для формування захисного протикорозійного шару на поверхні труби, відповідно швидкість корозії перевищує нормативне значення, особливо при високих об'ємах підживлення.

Для збільшення ефективності протикорозійного захисту під час застосування реагенту «ЛВХ-1.1» необхідно виконувати періодичні продувки котлів для вилучення шламу із системи, як це передбачено правилами експлуатації. На першому етапі дозування реагенту (коли реагент починають застосовувати на котельні) частоту продувок слід збільшити. В іншому випадку реагент поглинається шламом, його діюча концентрація зменшується, а разом із тим – знижується ефективність захисту.

3.2. Районна котельня 1. На даному об'єкті термін експозиції давачів корозії і традиційних індикаторів різний. Так, індикатори корозії було встановлено 16.05.16 р, а знято 21.06.17. В той же час обладнання корозійного моніторингу працювало лише під час роботи котельні – з 16.10.16 по 31.03.17. Криві зміни миттєвої швидкості корозії з часом наведено на рис. 3.

Миттєві значення швидкості корозії на зворотному трубопроводі знаходилися в межах 0,05...0,10 mm/year впродовж опалювального сезону. Починаючи з 20.01.17 на зворотному трубопроводі швидкість корозії зросла до 0,25 mm/year. Хімічний аналіз води показав зростання карбонатного індексу за період з 24.01.17 по 30.01.17, що було спричинено проривом бойлера та перетіканням холодної води в теплову мережу. Після ліквідації прориву 30.01.17 склад води повернувся до нормативних значень. Водночас миттєві значення швидкості корозії знаходилися на рівні 0,25 mm/year навіть після ліквідації прориву. Для відновлення роботи давача електроди замінили на нові 09.03.17. Показник швидкості корозії після заміни електродів одразу низився до нормативного 0,051 mm/year та тримався на цьому рівні до закінчення опалювального сезону. Для розрахунку середнього значення швидкості корозії прийнято, що показник швидкості корозії на здавачі змінився одразу після ліквідації прориву.

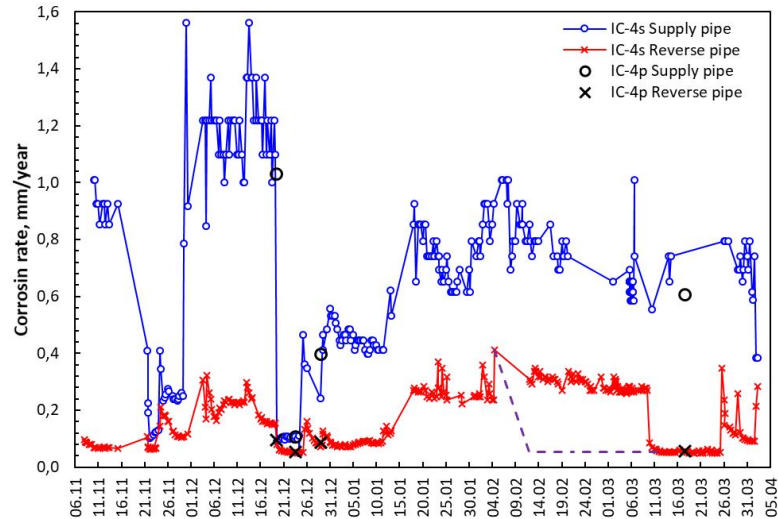


Рис. 3. Залежності швидкості корозії від часу на районній котельні 1. Пунктирна лінія відповідає зниженню швидкості корозії після усунення течі в бойлері системи гарячого водопостачання.

Fig. 3. Corrosion rate vs. time on the district boiler house No 1. Dashed line corresponds to corrosion rate reduction once hot water supply boiler leakage was eliminated.

21.06.17 відбулося зняття індикаторів корозії. Після відповідної підготовки індикаторів корозії визначили глибинні показники ваговим методом. Результати визначення швидкості корозії наведено в таблиці. На зворотному трубопроводі котельні розходження між традиційним ваговим та електрохімічним методами визначення швидкості корозії не перевищує 8 %.

Значення швидкості корозії на трубопроводі підживлення знаходилися на дуже високому рівні впродовж опалювального сезону. Висока швидкість корозії не узгоджується із результатами хімічних аналізів води даного трубопроводу. За період випробувань показники розчиненого кисню та вуглекислоти знаходились в межах норми – кисень не вище 10 mg/l, вуглекислота відсутня. 21.11.16 виконано заміну електродів давача швидкості корозії на трубопроводі підживлення, і протягом 10 days швидкість корозії трималась на низькому рівні. Але 29.11.16 вона стрімко зросла до 1 mm/year. Така висока швидкість корозії після заміни електродів давача не може бути пов'язана із роботою обладнання корозійного моніторингу і потребувала подальшого аналізу.

Електроди давача корозії після вилучення 21.11.16 мали нехарактерне рожево-коричневе забарвлення. Поверхню електродів піддали хімічному аналізу рентгенофлуорисцентним методом. У результаті аналізу встановлено, що на поверхні електродів присутня металічна мідь (5,2 %). Оскільки електроди виготовлені зі сталі, металічна мідь може осідати на їх поверхні лише при протіканні реакції контактного обміну. Для протікання даної реакції необхідна наявність у воді іонів міді. Для визначення їх джерела було проаналізовано схему водопідготовки котельні. Визначено, що холодна вода перед надходженням у мережу проходить низку стадій підготовки.

Згідно з технічною документацією апарати охолоджувач випару (ОВ), підігрівач сирогої води (ПСВ) та підігрівач хімічно очищеної води (ПХОВ) – це трубчаті теплообмінники з латунними трубками. Корозія латунних трубок може бути джерелом іонів міді. Для виявлення корозії даних апаратів було відібрано проби води та виконано аналіз на вміст іонів міді. Результати аналізу показали, що концентрація міді під час водопідготовки зростає у 12 разів, від 0,01 mg/l у воді з водоканалу до 0,12 mg/l перед деаератором. Таке збільшення концентрації міді у воді є наслідком корозії латунних трубок теплообмінників.

Іони міді є небезпечними для роботи теплової мережі, оскільки здатні виступати додатковим деполаризатором (окисником) сталі. В місцях контакту іонів із поверхнею металу утворюється металічна мідь, що призводить до розчинення заліза. В подальшому осаджена мідь в парі із металом труби утворює гальванічну пару, в якій анодом виступає сталь. Це пришвидшує розчинення та руйнування трубопроводу шляхом утворення корозійних виразок.

Оскільки затвердженим об'ємом хімічного контролю хімічної служби виконання аналізів на вміст міді в тепломережній воді не передбачено, можливість зафіксувати даний корозійний агент відсутня. На відміну від хімічного аналізу, обладнання корозійного контролю реагує не на певні хімічні речовини, а на швидкість корозії взагалі, тому дало можливість виявити дану корозійну проблему.

3.3. Районна котельня 2. На даному об'єкті термін експозиції давачів корозії і традиційних індикаторів також різний. Так, індикатори корозії встановлено 08.06.16 р., а знято 17.08.17 р. В той же час обладнання корозійного моніторингу працювало з 16.11.16 по 24.06.17.

Криві зміни миттєвої швидкості корозії з часом наведено на рис. 4. На першому етапі (з 16.11.16 по 06.01.17) спостерігалось зростання швидкості корозії. Таке зростання відбулося внаслідок неповного введення давачів у трубопровід через невідповідність розміру патрубків і давача. Недолік було усунуто 06.01.17 шляхом зменшення діаметра давача ДК-2. У подальшому, швидкість корозії трималася на постійному рівні – 0,05...0,08 mm/year.

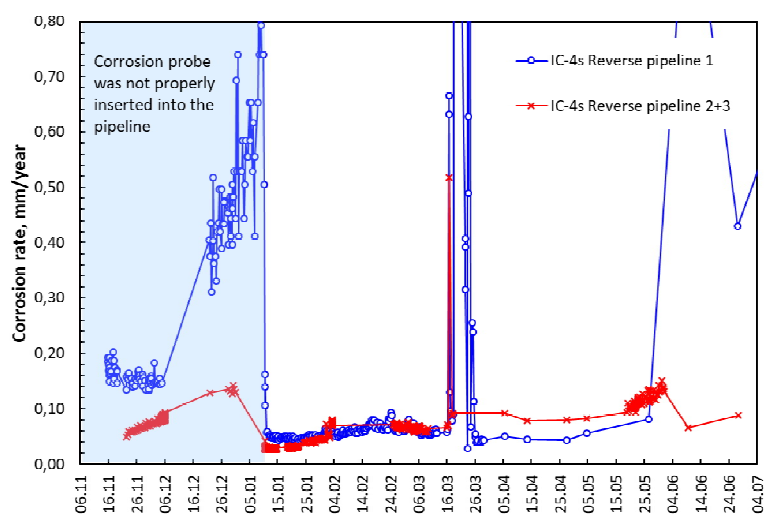


Рис. 4. Залежності швидкості корозії від часу на районній котельні 2.

Fig. 4. Corrosion rate vs. time on the district boiler house No 2.

Значне зростання швидкості корозії спостерігалось з 16.03.17 по 26.03.17, що узгоджується із даними хімічного аналізу води. В цей період зріс вміст вуглекислоти (з 18.03.16 по 24.03.17). Починаючи з 19.05.17 року у зв'язку із відсутністю сталого газопостачання робота деаераторів проводилась в нештатному режимі. Одночасно на кривих спостерігається зростання швидкості корозії.

Таблиця 1. Результати визначення швидкості корозії ваговим та електрохімічним методами

Table 1. The corrosion rates determined with weight loss and electrochemical techniques

№	Котельня	Трубопровід	Ваговий метод		Електрохімічний метод	
			Термін випробувань	Швидкість корозії, mm/year	Термін випробувань	Швидкість корозії, mm/year
1	Квартальна котельня	Прямий		0,22		0,253
2		Зворотній		0,33		0,313
3	Районна котельня 1	Підживлення	16.05.16 – 21.06.17	0,078	16.10.16 – 31.03.17	0,71
4		Зворотній		0,12		0,13
5	Районна котельня 2	Зворотній 1	08.06.16 – 17.08.17	0,079	16.11.16 – 24.06.17	0,105
6		Зворотній 2		0,041		
7		Зворотній 3		0,058		

Дані вагового та електрохімічного методів дещо відрізняються (табл.). Так, швидкість корозії, визначена електрохімічним методом, дещо вища (до 25%). Вірогідною причиною такого розходження є різний час експозиції традиційних індикаторів і давачів корозії ДК-2.

Оскільки індикатори були встановлені раніше і вилучені пізніше, розрахована з них швидкість корозії є дещо нижчою. Водночас електрохімічний метод дозволяє у режимі реального часу виявляти зміни в агресивності середовища, та відповідно реагувати на них (див. покази за 16.03.17–24.03.17). Ваговий метод позбавлений такої можливості.

Контроль корозивності теплоносія виконували із застосуванням портативного індикатора ІК-4п. Відповідні значення нанесені на графіки (рис. 1, 3). Як і очікувалося, дані визначення швидкості корозії портативним корозиметром повністю узгоджуються із даними корозійного моніторингу приладом ІК-4с. Таким чином, портативний індикатор корозії можна застосовувати для періодичного контролю швидкості корозії у місцях, де неможливо встановити стаціонарний корозиметр.

ВИСНОВКИ

За результатами промислових випробувань обладнання корозійного моніторингу в теплових мережах можна зробити наступні висновки.

1. Обладнання корозійного моніторингу на основі електрохімічного методу поляризаційного опору дає змогу визначати швидкість корозії сталі в режимі реального часу. Середні значення швидкості корозії, визначені електрохімічним методом, задовільно узгоджуються із відповідними величинами, визначеними ваговим методом, похибка не перевищує 5...10 %.

2. Електрохімічний метод дозволяє визначати вплив різних факторів на швидкість корозії: об'єм підживлення недеаерованою водою, концентрація інгібітора корозії, наявність корозійних процесів в обладнанні водопідготовки та пошкодження бойлерів систем гарячого водопостачання. Висока чутливість та оперативність даного методу можна використати для подальшого контролю цих параметрів.

3. Результати визначення швидкості корозії портативним ІК-4п та стаціонарним ІК-4с корозиметрами знаходяться на одному рівні. Портативний корозиметр доцільно застосовувати для визначення швидкості корозії на ділянках трубопроводу, де немає можливості встановити стаціонарний корозиметр.

4. За результатами пілотного проекту стаціонарні корозиметри ІК-4с для виконання корозійного моніторингу рекомендуються до впровадження на об'єктах енергетичного підприємства.

Автори висловлюють подяку професору КПІ ім. Ігоря Сікорського Ю. Герасименку за цінне обговорення результатів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Vasylyev, H.S., Herasymenko, Y.S. Corrosion Meters of New Generation Based on the Improved Method of Polarization Resistance // Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – No. 5. – p. 722-731. – doi:10.1007/s11003-017-0015-9.
2. Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С. Засоби моніторингу внутрішньої корозії сталевих трубопроводів на основі методу поляризаційного опору // Фізико-хімічна механіка матеріалів 2016. – Спец. випуск №11. – С. 259–262.
3. Васильєв Г.С., Герасименко Р.Ю., Герасименко Ю.С. Система автоматизованого корозійного моніторингу трубопроводів гарячого водопостачання багатоповерхового житлового будинку // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спец. випуск №10. – С. 487–493.
4. Розвиток електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії металів наукової школи професора Л.І. Антропова / Ю.С. Герасименко, Н.А. Білоусова, Г.С. Васильєв, С.М. Васильєва, А.В. Клименко, Ю.П. Вишневіська // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2013. – № 6. – С. 89–102.
5. Vasylyev H.S. Measurement of polarization resistance with computer logging of results // Materials Science – 2013, – Vol. 48, № 5 – P. 694–696.
6. 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.
7. Васильєв Г. С. Застосування фосфоровмісного інгібітору для захисту від корозії котельного обладнання в системах з контактними водонагрівачами / Г. С. Васильєв, О. В. Потапенко, В. В. Олійник. // Фізико-хімічна механіка матеріалів Спеціальний випуск. – 2016. – №11. – С. 243–249.
8. Терещенко В.М., Мрачковський В.С. Технологія підготовки води для підживлення теплових мереж [Електронний ресурс]. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.jkg-ukraine.com.ua>.