

Опыт применения датчиков коррозии в системах коррозионного мониторинга

А.Н. Монахов

генеральный директор¹
info@korsystem.ru

А.К. Кузнецов

заместитель директора¹

М.А. Монахова

генеральный директор²

¹ООО «Корсистем», Москва, Россия

²МИП ООО «Эко-Кемикел», Москва, Россия

В статье отражены данные по опыту эксплуатации датчиков коррозии типа ER CORROSOMETER® probes и Microcor® corrosion monitoring Probes в особо агрессивных средах. Статья предназначена для специалистов, занимающихся коррозионным мониторингом на объектах нефтедобычи и нефтепереработки.

Материалы и методы

При выполнении работ применялись стали типа 1018 АСМЕ. Применяемые датчики коррозии относятся к датчикам, работающим на методе ER (потери металла).

Ключевые слова

коррозия, мониторинг реального времени, датчики коррозии

В условиях кризисных явлений, приводящих к неритмичности загрузок технологического оборудования, простоям, периодам горячей и холодной циркуляции, ремонтам, консервации оборудования на периоды простоя, создаются благоприятные условия для интенсификации коррозионных процессов на установках производств [1] предприятий нефтехимии и газопереработки. В этих условиях важное место занимают средства контроля за протеканием коррозионных процессов, проявляющихся весьма активно. В настоящее время на предприятиях РФ в основном применяют датчики коррозии типа ER и LPR. Развитие технологий контроля как в автономном режиме, так и в режиме реального времени, позволили получать данные, по которым возможна оценка коррозионного износа оборудования. В настоящей статье приводятся данные по локальному износу частей рабочих электродов, а также воздействию коррозионно-активных элементов, присутствующих в рабочих средах. При этом были взяты данные, представленные специалистами производящие вышеуказанные датчики [3], а также данные из практического опыта эксплуатации специалистов компании «Корсистем».

В то же время развитие рынка предложений по продаже средств контроля зачастую остается без технической поддержки со стороны продавцов оборудования. Как следствие, это порождает ряд вопросов о целесообразности и эффективности применения этих средств при эксплуатации на объектах нефтехимии и газопереработки.

Большой опыт применения нашими специалистами датчиков коррозии ER и ER CORROSOMETER® probes и Microcor® probes ER в особо агрессивных средах на объектах нефтепереработки и нефтедобычи позволяет сделать анализ применяемых в настоящее время средств контроля и измерения. Следует отметить, что новые технологии дают возможность вести непрерывный контроль за протеканием коррозионных процессов в режиме реального времени, что обеспечивает получение достаточно много новой информации, о которой ранее только предполагали. Полученные выводы, при этом, четко обозначили как положительные стороны, так и отрицательные.

Учитывая неоднократные обращения и просьбы к нашим специалистам по вопросам оценки снимаемых показаний с датчиков коррозии, подверженных локальным разрушениям или воздействию сероводорода, в настоящей статье приводятся данные о достоверности измерений для того, чтобы снять некоторые вопросы у специалистов, занимающихся коррозионным мониторингом

Развитие средств контроля за протеканием скорости коррозии в РФ в основном построено с учетом существующих двух основных видов коррозии — химической и электрохимической. Критерии оценки коррозионного разрушения металла по

датчикам коррозии, применяемые ныне, построены на двух процессах — потере массы на электроде датчика (метод измерения сопротивления ER) и методах измерений, основанных на анализе нелинейных искажений на границе раздела металла и среды (метод линейного сопротивления поляризации LPR).

Один из наиболее популярных методов определения скорости коррозии металлов — метод замера электрического сопротивления (ER) похож на гравиметрический метод. При этом измерение электрического сопротивления корродирующего образца (измерительного элемента датчика) выражается формулой:

$$R = r \times L / S,$$

где R — измеряемое электрическое сопротивление датчика ER, Ом; r — удельное сопротивление металла — постоянная величина для определенного датчика, Ом*м; L — длина измерительного элемента — постоянная величина, м; S — площадь поперечного сечения — величина, зависящая от степени коррозии, м².

В результате процесса коррозии происходит постепенное уменьшение сечения образца, а длина остается неизменной. Согласно вышеуказанной зависимости, это приводит к росту электрического сопротивления образца по мере истечения времени экспозиции. Отслеживание величины изменений электрического сопротивления во времени позволяет сделать вывод о скорости коррозии.

Метод линейного сопротивления поляризации LPR использует синусоидальную волну низкой частоты при измерении тока сопротивления коррозионного раствора, по которому возможна оценка скорости коррозии, путем гармонического анализа (явление Штерна-Гири).

По опыту применения датчиков коррозии типа ER по технологии CORRATER®, Corrosometer® и Microcor®, поставляемых в РФ, сделаны следующие выводы:

- технология CORRATER®, Corrosometer® позволяет снимать с датчиков коррозии аналоговый сигнал 4–20 мА;
- технология Microcor® — цифровой сигнал.

При этом, если датчики коррозии по технологии CORRATER® и Corrosometer® применяются в РФ уже более 15 лет, то датчики по технологии Microcor®, были применены впервые специалистами нашей компании в 2007 г. при внедрении коррозионного мониторинга реального времени на НПЗ в Перми.

Согласно предоставленной информации на сайте изготовителей датчиков коррозии типа ER по технологии CORRATER®, Corrosometer® и Microcor®, температура является одним из самых важных управляемых факторов, влияющих на скорость коррозии, особенно на нефтеперерабатывающих заводах — при химических и нефтехимических процессах. Правило гласит, что скорость коррозии при повышении температуры на 10°C увеличивается почти вдвое. Способность учитывать изменение температуры и скорость коррозии дает мощный инструмент в управлении коррозии при перегонке нефти. В то же

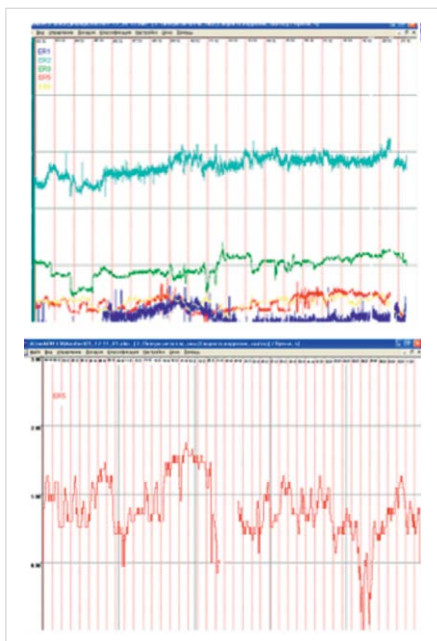


Рис. 1 — Тренды от датчиков M3500HT по технологии Corrosometer® на ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» в 2007 г. на установке АВТ-6

время существует ряд вопросов, связанных с оценкой получаемых результатов. На рис. 1 приведены тренды, полученные от датчиков M 3500 HT по технологии Corrosometer® на ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» в 2007 г. на установке АВТ-6.

В процессе эксплуатации на электродах датчиков могут формироваться отложения, под которыми могут развиваться локальные коррозионные процессы, приводящие зачастую к завышенным данным общей скорости коррозии.

В этом случае очевидно, что снимаемые показания надо оценивать с учетом техпроцессов, которые формируют эти отложения, а также оценки химического состава рабочей среды и мониторинга данных во времени, что порой не делается.

На сайте завода-изготовителя [2] датчиков коррозии типа ER по технологии CORRATER®, Corrosometer® и Microcor® в разделе назначения датчиков коррозии этого типа отмечено, что данный тип датчиков предназначен для измерения в водных средах только общей коррозии, но при возникновении перемычки между электродами (рис. 2) показания фиксируются как максимальные и дают искажения результатов.

Аналогичная ситуация возникает при образовании сульфидной пленки, которая может привести к локальному износу электрода датчика (рис. 2), где при измерении прибором AQUAMATE получают завышенные данные общей коррозии, а не локальной.

Специалистами по эксплуатации датчиков коррозии типа ER по технологии CORRATER®, Corrosometer® и Microcor® [3] подтверждается, что проволоочные и трубчатые петлевые датчики также имеют тенденцию к закорачиванию вследствие образования перемычки из сульфида железа (рис. 3), являющегося продуктом коррозии. Это явление особенно часто имеет место в потоках, протекающих с малой скоростью в течение длительного времени. Результатом образования такой перемычки является уменьшение измеряемого значения потери металла датчика и получение обманчивой величины скорости коррозии.

Как показывает практика, в наименьшей степени влиянию точечной коррозии подвержены цилиндрические датчики благодаря намного большей длине измерительного элемента. Цилиндрические датчики отличаются большей сопротивляемостью к образованию перемычки из сульфида железа благодаря своей конструкции и присутствию им более низкому сопротивлению на

единицу длины, что сводит эффект от перемычки к минимуму.

Большинство цилиндрических датчиков выполняется полностью сварными, чтобы избежать необходимости уплотнения металлических элементов с помощью неметаллических материалов, таких как стекло, эпоксидная смола или керамика. Датчики, рассчитанные на работу при высоких температурах, также могут быть выполнены полностью сварными. Недостатком такой конструкции является то, что элемент оказывается электрически соединенным со стенкой трубы, что, при определенных условиях, может влиять на реакцию датчика на коррозию. Кроме того, поскольку цилиндрические датчики выполнены сварными, при некоторых условиях коррозии может происходить в основном в зоне термического влияния сварного шва.

Элементы утолщенных датчиков представляют собой тонкие металлические электроды, заделанные в металлический корпус датчика с помощью герметичного уплотнения из эпоксидной смолы или стекла. Таким датчикам тоже присущи некоторые характерные недостатки, среди которых наиболее важными являются недостаточное сцепление металлического элемента с эпоксидной смолой, растрескивание стеклянного уплотнения вследствие разности коэффициентов расширения и эрозия эпоксидной смолы или стекла под воздействием текущего с высокой скоростью потока, наличие в потоке абразивных материалов или и того, и другого.

Датчики коррозии ER по технологии Corrosometer® отличаются пониженной сопротивляемостью к протеканию при длительном коррозионном воздействии в рабочей среде. Через определенный установленный срок прибором СК-4 снимаются показания скорости коррозии. Оценивая достоверность показаний, было отмечено, что находясь в рабочей среде, измеряемые элементы датчика подвержены влиянию температуры и шумовым источникам, которые дают обманчивую величину скорости коррозии при изменении СК-4. Хотя в датчиках Corrosometer® предусмотрены специальные конструктивные элементы, предназначенные для уменьшения теплового сопротивления материалов, изолирующих эталонный и проверочный элементы, от воздействия технологических материалов, как видно на рис. 1, полностью не позволяют решить проблему воздействия температуры. Следует также отметить, что цилиндрические датчики, по сравнению с датчиками другого типа, отличаются лучшим реагированием на изменения температуры благодаря тому, что

их эталонный и проверочный элементы расположены концентрично измерительному элементу внутри него. Стоит помнить, что скорость коррозии определяется по линейной регрессии на основе данных потери металла. При появлении так называемых шумовых сигналов (вызванных действиями температуры или еще какими-либо действиями), снимаемые показания дают обманчивые результаты в виде завышенной или заниженной скорости коррозии. Наиболее простые рекомендации в этом случае, которые дают специалисты компании-изготовителя — настройка алгоритма обработки принимаемых сигналов и обеспечение необходимой фильтрации для уменьшения шума, но не нарушающих достаточную чувствительность к проявлению коррозионной активности. Чем короче временной период, тем более точным будет расчет скорости коррозии, но, вместе с тем, больше будет и воздействие шума. Чем длиннее временной период, тем менее точным будет расчет скорости коррозии, но воздействие шума будет при этом меньше.

В некоторых случаях отсутствие понимания работы датчиков и невыполнение рекомендаций производителей продукции, могут привести к неправильной оценке скорости коррозии и получению недостоверных данных по скорости коррозии.

При введении калибровочных поправок вышеуказанные проблемы можно решить частично, ибо цикличность температур, влияние отложений и образование сульфидной пленки могут дать недостоверную информацию. В тех случаях, когда решается задача проведения мониторинга с определением только средней величины скорости коррозии за определенный период, применение датчика коррозии и образца свидетеля вполне обоснованно, так как они имеют практически одинаковую физическую сущность коррозионного износа рабочих элементов и вполне сопоставимы, но только для общей коррозии. В зонах контроля, где присутствуют КВЧ, АСПО или другие коррозионно-активные элементы, приводящие к локальному разрушению электрода датчика, применение датчиков типа ER Corrosometer® может привести к обманчивым результатам. В этом случае необходимо учитывать физико-химическую природу процесса потери металла электрода датчика и правильного толкования получаемых данных.

С момента появления датчиков коррозии ER по технологии Microcor® и подобных ей, появилась возможность существенно повысить время реакции по определению динамики коррозионных процессов по сравнению с



Рис. 2 — Образование отложений, создающих перемычку между электродами и сульфидной пленки



Рис. 3 — Закорачивание на проволоочных и трубчатых петлевых датчиках вследствие образования перемычки из сульфида железа

традиционными методами электрического сопротивления (ER) и сопротивления линейной поляризации (LPR).

Технология MiscoCor сочетает в себе быструю реакцию LPR и универсальную применимость ER. Новые технологии позволили резко повысить реакцию определения скорости коррозии, к примеру, технологии MiscoCor дали возможность определения общей скорости коррозии уже через 1 ч, а динамику можно заметить уже через 15 мин, а технологии последнего поколения CMAS с применением оборудования папаCorr® определяют значения коррозии уже через 30 с.

Даже для зонда LPR в воде требуется 5–10 мин, чтобы продемонстрировать устойчивые показания скорости коррозии. Это значит, что новые технологии являются более чувствительными и быстрыми в реагировании, чем датчики ER, применяемые в системах CORROSOMETER или CORRATER.

В то же время опыт эксплуатации датчиков ER по технология MiscoCor выявляет проблемы, связанные с образованием локальных коррозионных повреждений, вызванных действиями АСПО, КВЧ или сульфидной пленки на рабочей поверхности датчика, ибо датчики по технологии MiscoCor предназначены только для измерения общей коррозии.

Опыт применения датчиков коррозии в углеводородных средах показал, что на рабочей части датчика могут образовываться отложения или сульфидная пленка (рис. 4) а) образование отложений под защитным кожухом; б) образование плотной сульфидной пленки образующей барьер; в) локальная потеря металла электрода датчика вызванной воздействием отложений под защитным кожухом; д) поверхность электрода после очистке «рыхлых» сульфидов.

Сульфидная пленка образуется на поверхности электрода датчика в рабочих

средах под влиянием сернистых соединений. При этом образуется сульфидная пленка на поверхности датчика, которая может создавать защитный барьер между рабочей средой и измеряемыми элементами. В некоторых случаях это подтверждается на практике. В других — изменения технологических условий могут нарушить целостность пленки, после чего частично покрытая сульфидом поверхность может стать реальной коррозионной проблемой с того момента как металлические поверхности как датчика, так и технологического оборудования, станут разрушаться под сульфидной пленкой. Таким образом, образование пленки сульфида железа может вызвать снижение в данных по потере металла до 2% жизненного срока, после ее образования. Если удалить пленку, данные по потере металла возрастут до уровня, соответствующего моменту до возникновения пленки, и затем продолжат расти при наличии коррозионных процессов [3].

Тесты, проведенные специалистами компании-изготовителя [3], демонстрируют, что на цилиндрических зондах MiscoCor образование защитной пленки из сульфида железа в сероводородных средах приводит в некоторых случаях к снижению скорости коррозии при образовании стабильной пленки сульфида железа за счет занижения потери металла, или явного «прироста» в металле. В процессе достаточно быстрого образования подобной защитной пленки возможно получить «отрицательную скорость коррозии». На примере других полевых применений было установлено, что защитная пленка из сульфида железа может вызвать «прирост» в потере металла только на 2% (рис.5).

Обычно наиболее правильно просмотреть все данные по потере металла, даже если доступен график скорости коррозии, для получения общего представления о

перспективе процесса. В качестве примера на рис. 6 представлены данные, где с учетом шума отображены как положительная, так и отрицательная динамика потери металла, что может привести к появлению всплесков в скоростях коррозии и особенно сбивающих с толка «Отрицательных Скоростей Коррозии» (рис. 6).

Выставив 12-часовую регрессию для скорости коррозии, мы видим всплески в диапазоне +/- 100 мил/год. Однако мы понимаем, что -100 мил/год, как и +100 мил/год — нереально. Как же с этим разобраться? Во-первых, данная информация может быть неверна или искажена из-за плохого или неплотного соединения, или из-за плохого или поврежденного зонда. Поэтому необходимо проверить, типична ли подобная картина для данного участка, и, если необходимо, проверить зонд, адаптер, передатчик и соединения между ними. Уровни сигнала, измеряемые системой MiscoCor, невероятно малы, поэтому надежность соединения является критичной. Просмотрите все данные по потере металла, соотносящиеся со сроком его жизни. Горизонтальный вид графика потери металла означает нулевую скорость коррозии.

Чем выше крутизна графика потери металла, тем выше уровень коррозионного воздействия и, следовательно, скорости коррозии. Эта величина рассчитывается статистическим методом линейной регрессии. Данный метод определяет наилучшую прямую линию через набор данных и рассчитывает угловой коэффициент данной линии. График потери металла — потеря металла с течением времени, а именно милы в дни, угловой коэффициент кривой — милы в день, пересчитываемые в милы в год.

Очевидно, что на графике, представленном выше, линия практически горизонтальна или равна ноль мил/год. Даже если бы потеря

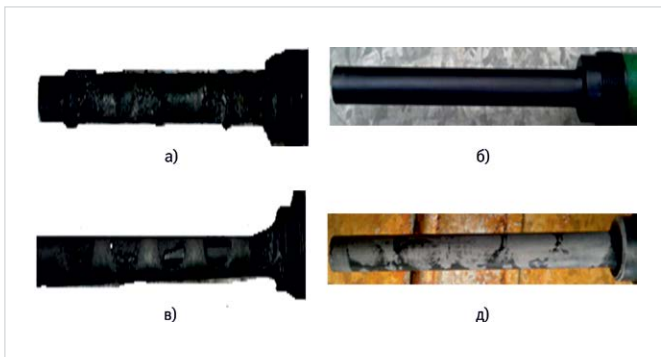


Рис. 4 — Примеры образования отложений и сульфидной пленки на рабочей части датчиков в углеводородных средах

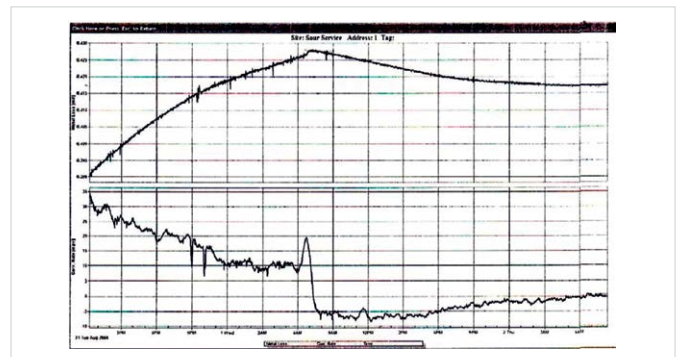


Рис. 5 — «Прирост» в потере металла вследствие образования защитной пленки из сульфида железа

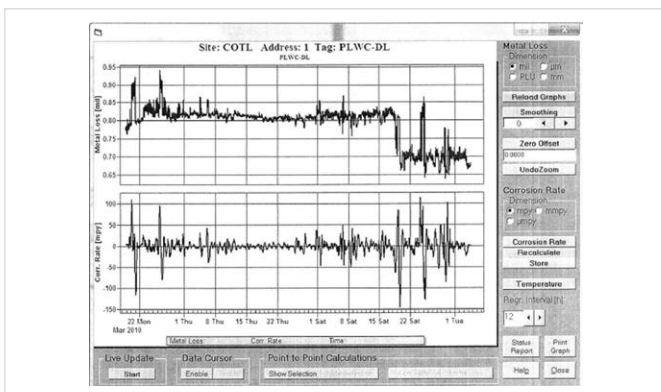


Рис. 6 — Отображение положительной и отрицательной динамики потери металла с учетом шума

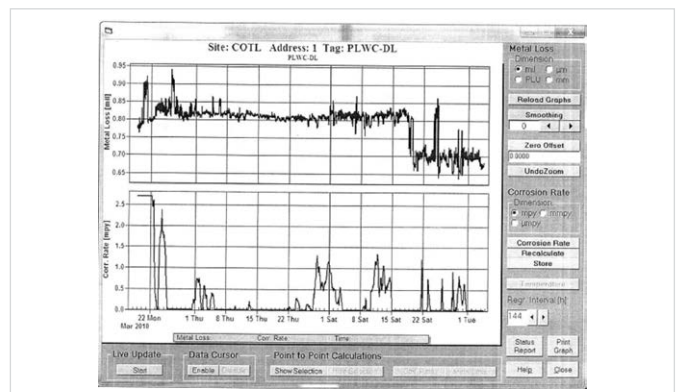


Рис. 7 — График скорости коррозии в случае увеличения регрессионного периода до 144 часов

металла поднялась до значения 1 мил, то скорость коррозии составила бы около 5 мил/год (1 мил = 0,025 мм). Из-за того, что линия относительно прямая, мы получим ничтожно малую скорость коррозии, которая фактически имеет незначительную отрицательную величину, возможно благодаря температурному шуму или образованию пленок сульфида железа. Тем не менее, в целом ясно, что тщательный анализ графика потери металла является, возможно, наиболее эффективным методом интерпретации данных. Если рассмотреть график скорости коррозии, используя 96-часовой (4 дня) регрессионный период, без игнорирования отрицательных данных и без 24-часового фильтра.

Переход в потере металла всегда будет создавать значительный кратковременный скачок при расчёте скорости коррозии. Прямоугольное представление графика в потере металла будет генерировать положительные и отрицательные пики в скорости коррозии. В случае увеличения регрессионного периода до 144 часов (6 дней) график скорости коррозии будет ещё более гладким. Это хорошо для низких скоростей коррозии, но может замедлить ответ на коррозионные сбои. Действительно, видно, что начальная скорость в несколько мил/год снижается практически до нуля (рис. 7). Также видно, что слегка положительные и отрицательные колебания при усреднении практически сводятся к нулю. Все отрицательные значения отброшены, но в целом показывает начальную скорость, за которой следуют ничтожно малые значения. Регрессионный период можно увеличивать и дальше, это приемлемо для анализа после сбора всей доступной информации по потере металла. В случае онлайн систем, регрессионный период не должен быть слишком длинным, иначе ответ на сбой будет слишком медленным. При анализе данных можно для каждого зонда задавать индивидуальные регрессионные параметры для наилучшего описания конкретной ситуации, как было описано выше.

Сопrotивление измерительного элемента зонда зависит не только от площади поперечного значения, но и от его температуры. Необходимо исключить эффект воздействия температуры на сопротивление, для этого измеряется сопротивление рабочего элемента и эталонного элемента, закрытого от воздействия коррозии.

Для этой цели в алгоритме ПО обработки принимаемых сигналов вводится температурная компенсация.

В то же время, как ранее отмечалось, не стоит забывать, что датчики Cosasco Systems, Inc по технология Microcor предназначены для измерения общей коррозии и при локальной потере металла на электроде датчика, измеренные показания скорости коррозии могут быть не корректны. Это является, несомненно, большим минусом данной технологии.

Отвечая на ряд вопросов о целесообразности и эффективности применения средств контроля при эксплуатации на объектах нефтехимии и газопереработки, можно дать однозначный ответ — «можно и необходимо», так как коррозионные процессы и его динамика еще достаточно плохо изучены.

В то же время следует учитывать следующее:

1. Подбор средств контроля должны осуществлять специалисты, имеющие опыт по коррозионному мониторингу и эксплуатации средств контроля за коррозионным износом, а не продавцы (или дилеры), ибо задачи одних и других разные: у Заказчика контролировать коррозионную обстановку, а у Продавца — продать любой ценой свою продукцию. При этом, как следствие, ряд вопросов касательно эксплуатации средств контроля и последующей интерпретации полученных результатов остаются без ответа.
2. При подборе средств контроля со стороны Заказчика необходимо четко ставить конечную цель перед выбором целесообразности управлять ингибиторной защитой или контролировать коррозионный износ

оборудования, так как при этом выбранный тип датчиков коррозии может быть неприменим для ожидаемого результата.

3. Следует отметить, что в мире существует ряд фирм, которые не уступают технологиям CORRATER®, Corrosometer® и Microcor®, при этом у некоторых производителей существуют довольно удачные решения по контролю общей и локальной коррозии в агрессивных средах, даже в условиях воздействия сероводорода и отложений типа АСПО и сульфидов железа.

Итоги

Статья отражает данные, полученные путем мониторинга скорости коррозии в агрессивных средах, используя датчики и зонды ER CORROSOMETER® Microcor®. Полученные данные могут дать правильное толкование результатов мониторинга скорости коррозионного мониторинга при производстве нефти и газовых месторождений.

Выводы

Статья крайне полезна для специалистов, занимающихся коррозионным мониторингом как для понимания работы датчиков коррозии типа ER CORROSOMETER® probes и Microcor® corrosion monitoring Probes в особо агрессивных средах, так и для правильного выбора средств контроля при антикоррозионных мероприятиях.

Список используемой литературы

1. Руководство по использованию. Передатчик и приемник CORROSOMETER® МОДЕЛИ 4020LT, 4021L и 4001L.
2. Rohrbach Cosasco Systems, Inc. О системах компании Microcorp. Режим доступа: http://www.cosasco.com/documents/microcor_corrosion_monitoring_system_russian.pdf (Дата обращения 09.02.2015)
3. Mark Smith, Nick Tucker. Интерпретация Показаний Зондов Microcor® в системах коррозионного мониторинга. Доклад RCS в ТНК-ВР. Москва, 2011.

ENGLISH

CORROSION

Experience of using corrosion sensors in corrosion monitoring systems

UDC 620.193

Authors:

Anatoliy N. Monakhov — general director¹; info@korsystem.ru

Aleksandr K. Kuznetsov — deputy director¹;

Maria A. Monakhova — general director²;

¹"Korsystem" LLC, Moscow, Russian Federation

²SIE "Eco-Chemical", Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper presents data on operating experience corrosion sensors type ER CORROSOMETER® probes and Microcor® corrosion monitoring Probes in highly aggressive environments.

Materials and methods

In this work was applied a steel type 1018 ACME. Applied corrosion sensors are classified

as sensors working on ER method (metal loss).

Results

The article reflects the data obtained by monitoring the rate of corrosion in aggressive environments, using sensors and probes ER CORROSOMETER® Microcor®. Obtained data can give a correct interpretation of the results of monitoring the corrosion monitoring rate on oil and gas fields production.

Conclusions

Article is extremely useful for professionals working in corrosion monitoring, for both understanding the operation of the sensors corrosion type ER CORROSOMETER® probes and Microcor® corrosion monitoring Probes in very aggressive environments, and for the correct selection of controls when performing anti-corrosion measures.

References

1. Guidelines for the use. The transmitter and receiver CORROSOMETER® MODEL 4020LT, 4021L and 4001L.
2. Rohrbach Cosasco Systems, Inc. *O sistemakh kompanii Microcorp* [Systems Company Microcorp]. Available at: http://www.cosasco.com/documents/microcor_corrosion_monitoring_system_russian.pdf (accessed 09.02.2015)
3. Mark Smith, Nick Tucker. Interpretation probe readings Microcor® in corrosion monitoring systems. RCS report in ТНК-ВР Moscow, 2011.