

3.09

A korróziófelügyelet korszerű módszereinek beépítése a folyamatszabályozásba

Tárgyszavak: korrózió; korrózióvizsgálat; mérés; csővezeték; esettanulmány.

A korróziós költségek csökkentését megnehezíti, hogy az off-line monitoring nem a korróziót kiváltó körülményekkel egyidejű adatokat szolgáltat. Ennek megváltoztatását célozza a valós idejű on-line folyamatszabályozás, ill. -optimalás és berendezésmenedzsment új koncepciója. Valós idejű on-line módszerek bevezetése megnöveli az adatok pontosságát és relevanciáját, csökkenti a korróziós károkat, az ezzel járó ismert műszaki és gazdasági előnyökkel. Emellett közvetlen kapcsolatot teremt a felmerült üzemi problémák és a korrózióval foglalkozó mérnök feladatai közt.

Ebben a rendszerben a korrózió egy újabb folyamatváltozónak tekinthető, a korrózió előrehaladását jelző készülék pedig – az üzemegység tachométere (sebesség- vagy fordulatszám mérője), amely valós időben jelzi a folyamatok romlását, kiváltva az azonnali beavatkozást a jelentősebb károsodás előtt.

Off-line mérés technikák

A ma használatos off-line vizsgálatok közül a korróziós tömegvesztés mérése nem töltheti be az aktív folyamat-ellenőrzés funkcióját, mivel visszamenőlegesen regisztrálja a megfigyelt rendszer állapotát. További off-line módszerek

- az elektromos ellenállás és
- a lineáris polarizációs ellenállás

mérése. Ezek tájékoztatnak a korrózió pillanatnyi állásáról, ma már akkumulátorról táplált, terepen is használható, nyilvántartásra is alkalmas készülékekkel. A mérési eredményekhez azonban ezekkel is csak idő-

szakosan lehet hozzájutni, mégpedig időigényes kézi letöltéssel. A bizonyos időpontokra korlátozott, a korrózió bekövetkezése utáni hozzáférés miatt a szakembernek máshonnan kell rekonstruálnia a korróziós folyamatot kiváltó és kísérő jellemzőket (anyagáram, nyomás, hőmérséklet), majd manuálisan kell összekapcsolni ezeket a megelőző időszak korróziós adataival, végül mindezt jelentésbe kell foglalnia javaslattal kiegészítve.

On-line korrózióvizsgálat

Az off-line ellenállásmérések on-line is elvégezhetők, ilyenkor a korróziós mérőjelet a rendszer nem a készülék regisztrálóegységébe, hanem – több pontban nyert értékekkel együtt – kábelén a vállalati központba, ill. a mérnöki feldolgozóállomásra továbbítja. Ennek az adatközpontnak a kiépítési költsége azonban nem fér bele mindig a korrózióvédelmi költségvetésbe, a „keményhuzalozás” kiadásai akár tízszeresen is meghaladhatják a mérőkészülék árát.

Ma még az on-line rendszerben is az „események után” elemzik az adatokat, tehát nincs automatikus kapcsolat pl. egy megnövekedett korróziós ráta és annak lehetséges kiváltója között, hacsak a korrózió műszaki felelőse ezt nem teremti meg manuálisan. Így az ő dolga „a rossz híreket” tudatni az üzemmérnökkel vagy a vezetővel olyan időpontban, amikor a hiba könnyen elhárítható.

Valós idejű on-line monitoring

A terepen végzett korróziófelügyelet céljára használt, a különböző meghibásodások meghatározására szolgáló eszközök sokasága két csoportra osztható:

- az okozott kárról összesítve (kumulálva) és
- a korrózió mindenkori üteméről (korróziós rátáról) rendszerint on-line és folyamatosan

tájékoztatókra, amelyek virtuálisan minden fémes anyagra alkalmazhatók, és szintén csoportosíthatók bizonyos működési elvek szerint.

A kumulált veszteségmérő technikák, azaz tömegveszteség-mérés, elektromos vezetőképesség mérés, ultrahangos (fal)vastagságmérés és a radiográfia csak nagymértékű korrózió esetén használhatók, amely megváltoztatja az anyagok „tömegi” tulajdonságait. Így némelyikük, off-line használatban nem valós idejű, hanem több napos vagy hetes mérőciklusra érvényes adatokat szolgáltat.

- A korróziós rátát mérő technikák:
 - lineáris polarizációs ellenállás mérése (linear polarization resistance, LPR),
 - harmonikus torzulás elemzése (harmonic distortion analysis, HDA),
 - elektrokémiai korrózió mérése (electrochemical noise, EN).

Jellemzőjük a nagy feloldóképesség és a rövid reakcióidő. A mérések csupán néhány percet vesznek igénybe.

Az on-line módszerek közül a leggyakrabban használt lineáris polarizációs ellenállás méréssel és az elektrokémiai korrózió méréssel különösen jól mutatható ki az általános korróziós rátában megjelenő trend és a korróziós hajlam, viszont egyik módszer sem különbözteti meg a helyi és az egyenletes korróziót. A több eljárást egyesítő új, automatizált rendszerek lehetővé teszik egyetlen készülékkel (pl. Smart CET) több mérés elvégzését, azaz a korróziós ráta mennyiségi meghatározását és a korrózió fajtájának megállapítását. A mindössze perces nagyságrendű időigény azért jelentős, mert az adatok ugyanazon a már meglévő kommunikációs csatornákon át közölhetők, amelyek a felügyeletből vagy elosztott ellenőrző rendszerekből való adatgyűjtésre szolgálnak.

Ezeknek a technikáknak további előnyük, hogy a korrózió műszaki szakembere a folyamat-ellenőrzéssel, a optimalálással és a berendezésgazdálkodással közös valós idejű „csatornában” tevékenykedik. A korróziós adatok automatikusan „elegyítve” a folyamatadatokkal együtt szemléltethetők. A két adatkészlet az alapvető teljesítőképességi mutatók rendszerén belül mindkét mérnöki tevékenység számára közvetlenül hozzáférhető és újszerű módon használható.

A korróziós ráta valós idejű on-line mérőrendszereinek telepítése

Az LPR alkalmas a korróziós áram nagy érzékenységű és feloldású meghatározására, amely a korróziós folyamat közvetlen következménye, és a korrózió okozta fémvesztést méri. A korróziós áram meghatározása alapján elektrokémiai monitoringrendszereket fejlesztettek ki, amelyekben a korróziós áram és a lineáris polarizációs ellenállás közötti összefüggést az

$$i_{\text{corr}} = B/R_p$$

egyenlet adja meg feszültségdimenziójú, B arányossági tényezővel, amelynek értéke < 3 és > 100 mV között változik, a reagáló anyagoktól

függően. A valós idejű B faktor beépülése a korróziós áramba a korróziós ráta pontosabb mérését teszi lehetővé.

Az elektrokémiai korrózió mérését szintén be lehet vonni az automatikus korróziómérő ciklusba, mégpedig megelőzés céljából, a korróziós folyamatok instabil szakaszainak azonosítására, amelyekre jellemző a helyi lyukkorrózió és repedéses feszültségkorrózió. A lyukkorrózió megjelenésekor a korróziós áram jellemzői megváltoznak, a feszültségingadozás pedig nagyságrendekkel nagyobb lesz.

A korróziós áram átlagossá normalizálódása után a zajjeleket elemezni lehet és megjeleníteni valós időben ugyanolyan módon, ahogyan bármely elektromos rendszer háttérzaja leírható. Ez az alapja a lyukkorróziós tényező felállításának. Az elektrokémiai korrózió mérése különösen korán figyelmeztet a lyukkorrózió várható bekövetkezésére.

Esettanulmányok

Korróziómérés csővezetékben több fázis jelenlétében

Kondenzvizet, glikolt, metánt és szén-dioxidot tartalmazó vezetékben az LPR-, HDA- és az EN-eljárás kombinálása mind a folyadék-, mind a gázfázisban teljesebb képet adott a korrózió állapotáról, mint az anyaglehordás mérése. Az utóbbiakból azonos expozíciós periódusban nyert egyenletes korróziós ráta a folyadékfázisban kb. 10-szer nagyobb, mint a gőzben. A korróziós rátáról monitoringgal mért adatok igen hasonlóak voltak a tömegvesztésből függetlenül meghatározottakhoz.

A mennyiségi méréseknél még nagyobb jelentőségűek a korrózió minőségére vonatkozó EN-eredmények. Ezek szerint a rendszerben lyukkorrózió zajlott. Erről az automatizált mérőciklusban a lyukkorróziós tényező nagy értékei tanúskodtak.

Korróziógátló adagolásának szükségét megállapító, terepen alkalmazható rendszer

A korróziógátló adalék szükségességét laboratóriumi vizsgálattal döntenek el. Az adott esetben nagy hidrogén-szulfid-koncentrációjú gázszállító hálózat állt valós idejű monitoring alatt az optimális adagolás gyors meghatározása céljából. Kezdetben a biztosabb megfigyeléshez túladagolták az inhibítort. HDA-val az idézett egyenlet B tényezőjére 120 mV-ot mértek, ez a terepen használható készülékek mérési hibáinak mintegy négyszerese. Eszerint a tényleges korróziós ráta négyszer akkora volt, mint az LPR mérése alapján elfogadott érték.

A vizsgálat során az inhibitorbefecskendezés kikapcsolásával regisztrálták a különböző anyagok hatására bekövetkező korróziósebeséget. Ezzel a módszerrel sikerült az éppen szükséges adagolást beállítani és a költség mintegy 60%-át megtakarítani.

Folyamatszabályozás forró szerves folyadék és korrozív oldat szállításakor

Egy petrolkémiai üzemben folyamatmódosítások nyomán korróziós problémák jelentkeztek, ezért valós idejű on-line elektrokémiai korróziót figyelő rendszert állítottak fel. Az illetékes műszaki szakemberek hamar felismerték a korróziós tünetekben a paraméterek megváltoztatása nyomán jelentkező eredményeket, és így módosításokat határoztak el.

A csővezetékben elektromosan nem vezető szerves folyadék áramlott. Mintavételi pontokat jelöltek ki ott, ahol a legsúlyosabb korróziót észlelték. Az első monitoringeredményekből öt elsőrendű korróziós tényezőt vezettek le, amelyek közvetlenül összefüggésbe hozhatók az üzemi közegek kémiai agresszivitásával.

Szulfátredukáló baktériumok okozta korrózió vízkezelő rendszerben

A szulfátredukáló baktériumok által termelt H_2S olajmezőbe vizet szivattyúzós rendszer korrózióját váltotta ki, amelyhez kapcsolódva periodikus levegőztetés hatására kb. egyhetes megfigyelés alatt megnőtt a biofilm baktériumszáma és a lyukkorróziós tényező. A termelődött kénhidrogén és az acél felületén szulfid hatására igen alacsony B-értékeket mértek, bizonyítva, hogy a korrekció nélküli LPR-korrózió akár háromszoros érték is lehet. A levegőztető ciklusok nyomán lokális lyukkorróziós hullámok alakultak ki, váltakozva a fedetlen acélfelületek kisebb korróziójával.

A párhuzamos ellenállásmérések az expozíciós szakaszok alatt vas(II)-szulfid (FeS) réteg kialakulásáról tanúskodtak. Mindezeket a vizsgálatokat csak a több mérés technikát alkalmazó „integrált monitoring” tette lehetővé.

Korróziós monitoring EN mérés technikával

Az USA Washington államában levő Hanford radioaktív hulladékot tároló telepén 177 föld alatti tartályban helyezték el 50 évi plutóniumgyártás – kb. 253 tartály – radioaktív hulladékát. Ebből 21 kettős falú tar-

tály ASTM hegesztés utáni feszültségcsökkentéssel készült, a többi tartály anyaga ugyancsak jó minőségű, de ilyen kezelés nélküli acél. A hulladékok halmazállapota folyékony, szilárd vagy iszapos.

A hulladékok összetétele tartályonként változó, de valamennyinek a pH-ja 12-nél nagyobb, és mindegyik tartalmaz nátrium-hidroxidot, -nitrátot és -nitritet, valamint más, kis radioaktivitású vegyületeket.

Az egyrétegű tartályok közül néhányban szivárgást észleltek vagy erre gyanakodtak, ennek okául lyukkorróziót vagy nitrát okozta feszültségi repedéses korróziót véltek. A kettős falú tartályokban ez nem fordult elő, ezért a hulladék áthelyezése ilyenekbe folyamatban van.

A kettős falú tartályok a hulladékokból vett minták kémiai elemzésén alapuló korróziós monitoring alatt állnak, de ez a program költséges és munkaigényes, emellett természetesen nem szolgáltat valós idejű adatokat. A hulladéktartályok belső korróziójának monitoringjára kipróbálták a lineáris polarizációs ellenállás (LPR) és az elektromos ellenállás mérését is, amelyekkel azonban csak az egyenletes korróziót lehet nyomon követni, a lokális korróziós formákat (repedezés, pattogzás) nem.

Számos laboratóriumi vizsgálatnak az 1990-es évektől kezdődően közölt eredményei tanúsítják, hogy az elektrokémiai korrózió vizsgálata (EN) mindkét korróziótípus vizsgálatára alkalmas. Az USA Energiaügyi Minisztériumának megbízásából ezen a módszeren alapuló monitoring-rendszert fejlesztettek ki a tartályok korróziójának megfigyelésére. A prototípust 1999-ben helyezték üzembe. Ennek tapasztalatai alapján ugyanazon az elven már öt rendszer működik.

A EN-monitoringrendszer felépítése

A rendszer elsődlegesen a korróziós áram és feszültség ingadozását méri a hulladékba merülő három, névlegesen azonos elektród (a munka-, a számláló- és a referenciaelektród) között. Mindhárom rendszer egy a tartályba merülő és egy a tartályon kívüli adatgyűjtő hardverből áll. A tartályba a tetejétől a fenekéig egy 25 mm átmérőjű, 17 m hosszú, rozsdamentes acélból készült csőszonda merül.

A szonda körül 11 db EN-elektrodos csatorna van egyenletesen elosztva. Közülük négyet minden szondánál gömb alakú elektródok, további négyet vastag falú, feszített C-gyűrűs elektródák csoportja alkot. Az előbbiek a lyukkorróziót és az egyenletes korróziót mutatják ki, a feszített, rovátkolt és előrepszett gyűrűk megkönnyítik a megváltozott kémiai viszonyok által meginduló repedéses feszültségi korrózió monitoringját. A gömb- és C-gyűrűs elektródok a szonda hossza mentén válto-

koznak. A tartályokban a jelenlegi hulladékszint két gömb- és két gyűrűs elektród bemerülését teszi lehetővé.

A szondák adatait „Amulet” és „CIS400” márkanevű hardver kezeli. Minden elektródhoz a szonda tetejéig érő szigetelt sugárzásálló vezeték csatlakozik. Az elektródok jeleit speciális kábel közvetíti az adatgyűjtő hardverhez. Mind a nyolc csatornán 2 s-enként végeznek egyidejű EN-áram- és feszültségmérést. Közben időszakosan az egyenletes korrózió előrehaladásáról tájékoztató LPR-adatokat is rögzítenek.

Az EN-monitoringrendszer működése

Jelenleg a tartálytelep három egységéből gyűjtene korróziós adatokat, ezeket naponta elemzik, és az eredményeket hetente helyezik el a memóriabázisba. Az EN-adatok nagy többsége gyenge egyenletes korróziót jelez, megegyezésben az előzetes megfontolásokkal és szimulált hulladékoldatokba merített lágyacélokkal nyert laboratóriumi vizsgálati eredményekkel.

Szórványosan a háttér feszültségi zajszintjénél sokkal nagyobb EN-feszültségeket mértek, különösen a tartályok fenekén levő iszaprétegben, de ezeket a kiugrásokat nem kísérték egyidejű áramlökések. Mint-hogy a rendszer laboratóriumi fejlesztése és más kísérletek alkalmával is azt tapasztalták, hogy a lyukkorrózió számos egyidejű csúcsot idéz elő az áram és a feszültség háttérzajában, a terepen gyűjtött adatok nem utalnak lyukkorrózióra. Hasonlóképpen a kiugró értékek mind a gömb-, mind a gyűrűelektródok csatornáiban megjelenvén, nem kapcsolhatók feszültségi repedéses korrózióhoz.

Mivel pedig a kiugró értékek a tartályok fenekén levő elektródoknál lépnek fel, lehetséges, hogy hidrogénbuborékok képződésének és az iszapban levő elektróddal való ütközésüknek vagy az elektródfelületen való buborékképződésnek és -elszabadulásnak tulajdoníthatók. Ezt a feltevést azonban nem támasztották alá laboratóriumi kísérletek.

A radioaktív hulladékot tároló telep tartályainak korróziós monitoringja során egyetlen tartályban ismeretlen elektrokémiai változásokat jelző kiugró EN-értékek mellett a tartályban több hétig tartó rendhagyó korróziós viselkedés következett be, amelyben jellemzően pattogzások indultak meg, majd a korrózió visszatért egyenletes formájához. Egyébként nem volt a tartályok korróziós károsodására utaló jel.

A korróziós szondák bebizonyították alkalmasságukat annak leképezésére is, amikor a tartályok tartalmának kémiai állapotát rendszeres nátronlúg-adagolással kellett helyreállítani. A többéves tapasztalatok ar-

ról tanúskodnak, hogy az EN-alapú korróziós monitoring rendszerek az adatfeldolgozás és -értelmezés némi finomítása után alkalmasnak bizonyultak nukleáris hulladékot tároló tartályok sértetlenségének felügyeletére, különösképpen amikor a berendezések már megközelítik, netán túllépik a tervezett élettartamukat.

Összeállította: Dr. Boros Tiborné

Irodalom

Kane, R. D.; Eden, D. C.: Real-time solutions integrate corrosion monitoring with process control. = *Materials Performance*, 44. k. 2. sz. 2005. p. 36–41.

Edgemon, G. L.: Electrochemical noise corrosion monitoring in radioactive liquid waste storage tanks. = *Materials Performance*, 44. k. 2. sz. 2005. p. 52–55.