



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255 554

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 11 84
(21) PV 8575-84

(51) Int. Cl.⁴

C 23 F 13/02

(40) Zveřejněno 16 07 87
(45) Vydáno 01 06 89

(75)
Autor vynálezu

POLÁK JOSEF ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob stanovení efektivity katodické ochrany
kovové konstrukce ve vodném elektrolytu

Řešení se týká způsobu stanovení efektivity katodické ochrany kovové konstrukce ve vodném elektrolytu. V případech kdy není možné použít referenční elektrodu, například typu kov-kovová sůl, používá se kovová měřicí elektroda, jejíž potenciál se však v průběhu času mění, např. vlivem nánosů. Tato kovová elektroda však umožňuje s dostatečnou přesností stanovit polarizační složku potenciálu vypínací nebo přepínací technikou, resp. za použití speciální aparatury s možností eliminace ohmické složky potenciálu lze pak určit stupeň katodické ochrany chráněné konstrukce v daných podmínkách. Podstata řešení spočívá v tom, že se změní potenciály při zapnutí a vypnutí zdroje proudu, tj. potenciál zapínací U_Z a vypínací U_V , jakož i potenciál po depolarizaci U_D , a hledané elektrické hodnoty se stanoví z uvedených vztahů. Pro dosažení žádané přesnosti se cyklus měření může opakovat. Hledané hodnoty tj. polarizační složka potenciálu ΔU_{pol} , ohmická složka potenciálu ΔU_{IR} charakterizují stupeň elektrochemické ochrany, resp. proudové pole u chráněného povrchu. Polarizační složka potenciálu se stanoví ze vztahu:

$$\Delta U_{pol} = U_Z - U_D - \Delta U_{IR}, \quad /V/$$

přičemž ohmická složka potenciálu se obecně stanoví podle vztahu:

$$\Delta U_{IR} = U_Z - U_V \quad /V/.$$

Vynález se týká způsobu stanovení efektivnosti katodické ochrany pomocí polarizační složky potenciálu kovové konstrukce ve vodném elektrolytu. Hodnota posunu potenciálu vlivem polarizace nám udává stupeň elektrochemické ochrany kovového povrchu v agresivním prostředí a používá se jako kritérium ochrany tam, kde není možno přesně stanovit hodnotu polarizačního potenciálu za použití referenční elektrody, např. typu kov-kovová sůl.

Katodická polarizace kovového povrchu konstrukce vystavené koroznímu působení vodného elektrolytu je způsobena jednak přepětím přenosu náboje (např. vodíkovým přepětím) a krystalizačním přepětím (podle dřívějšího označení tato dvě přepětí tvoří tzv. aktivační polarizaci) a přepětím difúzním a chemickým (starší název - koncentrační polarizace). V průběhu času v souvislosti s vytvářením minerálního povlaku na katodě, převládá přepětí difúzní (transportu, změny koncentrace při kovovém povrchu). Tato přepětí tvoří celkovou polarizační složku potenciálu, která je prostorově lokalizována v elektrické dvojvrstvě na rozhraní kov-elektrolyt. Právě tato komponenta určuje kinetiku elektrodových reakcí a je kritériem, určujícím stav zařízení z hlediska koroze. Efektivnost katodické ochrany můžeme určit elektrickým měřením, především potenciálů. V provozních podmínkách však je v měřené hodnotě potenciálu obsažená ohmická složka, která nemá vliv na kinetiku elektrochemických procesů a tudíž tato měření vedou k chybnému hodnocení korozního stavu konstrukce.

V měřené hodnotě zapínacího potenciálu jsou tedy zahrnuty tyto komponenty:

$$U_Z = U_S + \Delta U_{pol} + \Delta U_{IR} \quad /V/ \quad (1)$$

kde je U_S stacionární, korozní potenciál (před zapnutím ochranného proudu).

ΔU_{pol} polarizační složka potenciálu /V/

ΔU_{IR} ohmická složka potenciálu /V/

Dále platí:

$$U_{pol} = U_S + \Delta U_{pol} \quad (2)$$

kde U_{pol} je polarizační potenciál ve voltech, jehož hodnota (stanovená obvykle při použití referenční elektrody typu kov-kovová sůl) je nejdůležitějším kritériem ochrany. Tento polarizační potenciál lze velmi přesně změřit v laboratorních podmínkách použitím např. Haber-Lugginovy kapiláry. V provozních podmínkách se hodnota U_{pol} stanovuje nepřímou, nejčastěji vypínací nebo přepínací technikou. U kovových nádob obsahujících vodný elektrolyt nelze často použít referenční elektrodu typu kov-kovová sůl, jako například Ag/AgCl. V prostředí mořské vody i ve sladké vodě s vyšším obsahem rozpuštěných látek při měrné elektrické vodivosti $\gamma \geq 500 \mu S \cdot cm^{-1}$ se používají měřicí elektrody z čistého zinku, čistoty aspoň 99,95 %, které jsou z hlediska stacionárního potenciálu oproti jiným kovům z elektrochemického hlediska relativně stálé (při teplotě $\vartheta \leq 50^\circ C$). Tyto měřicí elektrody, nejčastěji ve tvaru válce nebo kruhového disku, bývají fixovány v blízkosti katodicky chráněného povrchu a kabelem připojeny na svorku měřicí skříně. Nedostatkem všech kovových měřicích elektrod, včetně zinku, je změna jejich stacionárního potenciálu v průběhu času, především v důsledku vytváření nánosů na jejich povrchu. V souhrnu zde působí několik faktorů, které mají za následek rozptyl měřených hodnot polarizačního potenciálu o několik stovek milivoltů a je velmi obtížné z těchto hodnot usuzovat na stupeň potlačení korozního procesu v daném korozním prostředí, a tím i na efektivnost katodické ochrany. Nesprávné stanovení hodnoty U_{pol} může vést na jedné straně k "přechránění", tj. k většímu úbytku pomocných anod, k vyšší spotřebě el. energie, a tím i ke zvýšení provozních nákladů na katodickou ochranu. Z druhé strany však může nedostatečná protikorozní ochrana mít za následek korozní poškození kovové konstrukce, a tím i snížení její životnosti a provozní spolehlivosti. Tedy v obou případech dochází k ekonomickým ztrátám.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny způsobem stanovení efektivnosti katodické ochrany kovové konstrukce ve vodném elektrolytu, při němž se měří potenciální rozdíl mezi polarizovaným kovovým povrchem a měřicí elektrodou, která je po dobu měření fixována na stejném místě. Podstatou způsobu podle vynálezu je, že se změřící zapínací potenciál U_Z po době polarizace $\tau' \geq 10$ minut, s výhodou několik dnů, přivýstupním proudem zdroje I, stanoví

se ohmická složka potenciálu ΔU_{IR} , z rozdílu proudu I a $I = 0$, načež se změří potenciál po depolarizaci U_D po době depolarizace $\tau \geq 3$ minuty, s výhodou $\tau = 5$ až 30 minut, podle doby polarizace a rychlosti proudění vodného elektrolytu, od okamžiku vypnutí proudu I a polarizační složka potenciálu se stanoví ze vztahu:

$$\Delta U_{pol} = U_Z - U_D - \Delta U_{IR} \quad (3)$$

všechny hodnoty jsou ve voltech.

Ohmická složka potenciálu ΔU_{IR} se stanoví jedním z následujících způsobů:

Po změření U_Z se vypne ochranný proud a změří se vypínací potenciál U_V při $I = 0$ do doby $\tau \leq 5$ s, s výhodou $\tau = 2$ s, od okamžiku vypnutí proudu, poté se zapne ochranný proud a změří se zapínací potenciál U'_Z po době $\tau' \geq 5$ s od okamžiku zapnutí zdroje, načež se vypne ochranný proud a změří se vypínací potenciál U'_V při $I = 0$ a popsáním způsobem se měření periodicky opakuje s tím, že se cyklus měření $U_Z - U_V$ provede nejméně jednou, s výhodou dvakrát a stanoví se střední hodnota ohmické složky ze vztahu:

$$\Delta U_{IR} = \frac{(U_Z - U_V) + (U'_Z - U'_V) + \dots}{n} \quad (4)$$

kde n je počet cyklů, hodnoty U_Z , U_V , U'_Z , U'_V , ΔU_{IR} jsou ve voltech.

Druhý způsob spočívá v tom, že po změření U_Z se vypne ochranný proud a změří se vypínací potenciál U_V při $I = 0$ do doby $\tau \leq 5$ s, s výhodou $\tau = 2$ s, od okamžiku vypnutí proudu, poté se zapne ochranný proud a změří se zapínací potenciál U'_Z do doby $\tau' \leq 5$ s, s výhodou $\tau' = 2$ s od okamžiku zapnutí zdroje a měření se periodicky opakuje s tím, že přepnutí se provede nejméně jednou, s výhodou třikrát a stanoví se střední hodnota ohmické složky ze vztahu:

$$\Delta U_{IR} = \frac{(U_Z - U_V) + (-U_V + U'_Z) + (U'_Z - U'_V) + \dots}{m} \quad (5)$$

kde m je počet přepnutí a všechny ostatní hodnoty jsou ve voltech.

Ohmickou složku potenciálu lze stanovit také tak, že se změří zapínací potenciál U_Z při proudu I , poté se změří polarizační potenciál U_{pol} bezprostředně po vypnutí proudu, např. v době $50 \mu s \gg \tau \geq 10 \mu s$ (mikrosekund), s výhodou s využitím aparatury s komutátorem a ohmická složka se stanoví ze vztahu:

$$\Delta U_{IR} = U_Z - U_{pol}, \quad (6)$$

kde všechny hodnoty jsou ve voltech.

Způsob stanovení efektivnosti katodické ochrany podle vynálezu má tyto výhody:

U tlakových kovových nádob obsahujících vodný elektrolyt není možno použít referenční elektrodu, např. typu kov-kovová sůl. Jakákoliv kovová měřicí elektroda mění v průběhu času hodnotu potenciálu na rozhraní kov-elektrolyt, takže místo hodnoty polarizačního potenciálu U_{pol} se nabízí sledovat hodnotu posunu potenciálu vlivem katodické polarizace U_{pol} kterou lze určit velmi přesně. Výhodou způsobu podle vynálezu proti dosavadnímu stavu je tedy zvýšení přesnosti měření, a tím i dosažení optimálního stupně ochrany, což přináší významný ekonomický přínos. Využívá se přitom poznatku o závislosti stupně katodické ochrany na hodnotě polarizační složky ΔU_{pol} .

Přednosti způsobu podle vynálezu lze demonstrovat na příkladu praktické aplikace. Parametry katodické ochrany pro dané zařízení vystavené působení agresivního elektrolytu lze stanovit na laboratorním modelu v podmínkách dlouhotrvající (např. 20 dní) potenciostatické katodické polarizace včetně simulace původní korozní rychlosti (při stacionárním korozním potenciálu). Při imitování provozních podmínek, jako je chemické složení elektrolytu, teplota, rychlost proudění apod. se sleduje korozní rychlost K v $mm.a^{-1}$ podle hodnot polarizačního potenciálu U_{pol} ve voltech vůči referenční elektrodě, např. $Ag/AgCl$. Dále se současně sleduje stupeň katodické ochrany η v % a odpovídající hustota ochranného proudu j v $mA.m^{-2}$. Tak např. pro korozi v chladících vodách elektráren byly stanoveny tyto parametry pro systém ocelová trubkovnice-mosazné kondenzátorové trubky pro výchozí průměrnou korozní rychlost $K = 0,2 mm.a^{-1}$:

polarizační složka potenciálu $\Delta U_{pol}/mV/$	stupeň katodické ochrany $\mathfrak{z} \text{ } \%/$	hustota ochranného proudu $j \text{ } /mA.m^{-2}/$
10	23	10
30	49	20
50	64	30
80	78	45
100	82	60
150	89	90
200	92	120
250	94	155
300	96	185

Např. při posunu potenciálu v důsledku polarizace $\Delta U_{pol}=60mV$ se docílí stupeň ochrany $\mathfrak{z} = 70 \text{ } \%$ při průměrné hustotě ochranného proudu $j = 35 \text{ } mA.m^{-2}$. Původní průměrná korozní rychlost $K = 0,2 \text{ } mm.\bar{a}^{-1}$ se sníží na $K_o = \frac{K(100-\mathfrak{z})}{100} = \frac{0,2(100-70)}{100} = 0,06 \text{ } mm.\bar{a}^{-1}$ přičemž se prakticky potlačí důlková a šterbinová koroze.

Praktické použití způsobu podle vynálezu je ukázáno na příkladu katodické ochrany trubkovnic kondenzátoru u cirkulačního chladicího systému s přídatnou říční vodou o měrné el. vodivosti $\gamma = 350 \text{ až } 520 \text{ } \mu S.cm^{-1}$ (při $\mathfrak{t} = 20^{\circ}C$); u chladicí vody v okruhu dosahuje hodnota $\gamma = 1400 \text{ } \mu S.cm^{-1}$ (při $20^{\circ}C$); teplota chladicí vody kolísá během roku v rozmezí $\mathfrak{t} = 15 \text{ až } 42^{\circ}C$.

Po dlouhodobé polarizaci (ca 1 rok) při výstupním napětí $U = 12 \text{ } V$ a výstupním proudu usměrňovače $I = 7,5 \text{ } A$ (hustota ochranného proudu $j = 153 \text{ } mA.m^{-2}$) a při teplotě vody $\mathfrak{t} = 19,8^{\circ}C$ (dolní komora) a měrné el. vodivosti chladicí vody $\gamma = 620 \text{ } S.cm^{-1}$ byla přístrojem Unigor 6e změřena hodnota zapínacího potenciálu $U_Z = -560 \text{ } mV$ (plus pól přístroje zapojen na ocelovou měřicí elektrodu, mínus pól na ocel. konstrukci). Po vypnutí ochranného proudu byl v intervalu do $\mathcal{T} = 3 \text{ } s$ změřen vypínací potenciál $U_V = -420 \text{ } mV$. Proud byl opět zapnut a změřena hodnota $U'_Z = 550 \text{ } mV$ a obdobným způsobem $U'_V = -410 \text{ } mV$. Po době $\mathcal{T}'' = 20 \text{ } minut$ po vypnutí proudu byl změřen potenciál po depolarizaci $U_D = -340 \text{ } mV$, jehož hodnota se v průběhu času již neměnila.

Ohmická složka podle vztahu (4):

$$\begin{aligned}\underline{\Delta U_{IR}} &= \frac{(U_Z - U_V) + (U'_Z - U'_V)}{n} = \\ &= \frac{-560 + 420 - 550 + 410}{2} = \underline{-140 \text{ mV}}\end{aligned}$$

Polarizační složka potenciálu podle vztahu (3):

$$\underline{\Delta U_{pol}} = U_Z - U_D - \Delta U_{IR} = -560 + 340 + 140 = \underline{-80 \text{ mV}}$$

Znaménko mínus udává, že posun je záporným (katodickým) směrem. Polarizační posun $\Delta U_{pol} = 80 \text{ mV}$ odpovídá stupni katodické ochrany nejméně $\eta = 78\%$, což v daných podmínkách (vyloučení důlkové a štěrbinové koroze) plně vyhovuje, tedy pro trubkovnici o tl. 40 mm jde o zanedbatelnou korozní rychlost (za dobu 25 let by byla max. koroze 1 mm).

Ohmická složka potenciálu může být také stanovena podle vztahu (5) takto: Změří se hodnota zapínacího potenciálu $U_Z = -560 \text{ mV}$ a vypínací potenciál $U_V = -420 \text{ mV}$ podle předchozího postupu: Zapne se zdroj proudu a do doby $\tau' = 3 \text{ s}$ od zapnutí se změří $U'_Z = -550 \text{ mV}$ a opět se proud vypne a do doby $\tau = 3 \text{ s}$ od vypnutí se změří $U'_V = -410 \text{ mV}$. Střední hodnota ohmické složky se spočítá podle vztahu (5):

$$\begin{aligned}\underline{\Delta U_{IR}} &= \frac{(U_Z - U_V) + (-U_V - U'_Z) + (U'_Z - U'_V)}{m} = \\ &= \frac{-560 + 420 + 420 - 550 - 550 + 410}{3} = \underline{-137 \text{ mV}}\end{aligned}$$

tedy přibližně stejná jako v předchozím případě.

Ohmická složka může být konečně určena také podle vztahu (6): Hodnota zapínacího potenciálu je $U_Z = -560 \text{ mV}$. Hodnota polarizačního potenciálu změřená aparaturou s využitím komutátoru v časovém rozmezí $50 \mu\text{s} \gg \tau \gg 10 \mu\text{s}$ (mikrosekund): $U_{pol} = -430 \text{ mV}$. A tedy $\Delta U_{IR} = -560 + 430 = \underline{-130 \text{ mV}}$. Polarizační posun podle (3) $\Delta U_{pol} = -560 + 340 + 130 = \underline{-90 \text{ mV}}$. Způsob podle vynálezu je možno využít při katodické ochraně kondenzátorů, u různých typů chladičů vč. systému mořská voda- sladká voda, všeobecně u

kovových nádob obsahujících vodný elektrolyt, tj. u boilerů, u některých vodárenských zařízení (tlakové filtry, čířiče) u některých zařízení na čištění odpadních vod a u hydrotechnických zařízení, jako jsou jezy a pod.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

255 554

1. Způsob stanovení efektivnosti katodické ochrany kovové konstrukce ve vodném elektrolytu, kde se měří potenciální rozdíl mezi polarizovaným kovovým povrchem a měřicí elektrodou, která je po dobu měření fixována na stejném místě, vyznačený tím, že se změří zapínací potenciál U_Z po době polarizace $\tau' \geq 10$ minut, s výhodou několik dnů, při výstupním proudu zdroje I , stanoví se ohmická složka potenciálu ΔU_{IR} z rozdílu proudu I a $I = 0$, načež se změří potenciál po depolarizaci U_D po době depolarizace $\tau'' \geq 3$ minuty, s výhodou $\tau'' = 5$ až 30 minut, podle doby polarizace a rychlosti proudění vodného elektrolytu, od okamžiku vypnutí proudu I a polarizační složka potenciálu se stanoví ze vztahu:

$$\Delta U_{pol} = U_Z - U_D - \Delta U_{IR} \quad /V/$$

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že po změření U_Z se vypne ochranný proud a změří se vypínací potenciál U_V při $I = 0$ do doby $\tau \leq 5$ s, s výhodou $\tau = 2$ s, od okamžiku vypnutí proudu, poté se zapne ochranný proud a změří se zapínací potenciál U'_Z po době $\tau' \geq 5$ s od okamžiku zapnutí zdroje, načež se vypne ochranný proud a změří se vypínací potenciál U'_V při $I = 0$ a popsaným způsobem se měření periodicky opakuje s tím, že se cyklus měření $U_Z - U_V$ provede nejméně jednou, s výhodou dvakrát a stanoví se střední hodnota ohmické složky ze vztahu:

$$\Delta U_{IR} = \frac{(U_Z - U_V) + (U'_Z - U'_V) + \dots}{n}$$

kde n je počet cyklů, hodnoty U_Z , U_V , U'_Z , U'_V , ΔU_{IR} jsou ve voltech.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že po změření U_Z se vypne ochranný proud a změří se vypínací potenciál U_V při $I = 0$ do doby $\tau \leq 5$ s, s výhodou $\tau = 2$ s, od okamžiku vypnutí proudu, poté se zapne ochranný proud a změří se zapínací potenciál U'_Z do doby $\tau' \leq 5$ s, s výhodou $\tau' = 2$ s od okamžiku zapnutí zdroje a měření se periodicky opakuje s tím, že přepnutí se

provede nejméně jednou, s výhodou třikrát a stanoví se střední hodnota ohmické složky ze vztahu:

$$\Delta U_{IR} = \frac{(U_Z - U_V) + (-U_V + U'_Z) + (U'_Z - U'_V) + \dots}{m}$$

kde m je počet přepnutí a všechny ostatní hodnoty jsou ve voltech.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se změří zapínací potenciál U_Z při proudu I, poté se změří polarizační potenciál U_{pol} bezprostředně po vypnutí proudu, s výhodou s využitím aparatury s komutátorem a ohmická složka se stanoví ze vztahu:

$$\Delta U_{IR} = U_Z - U_{pol} \quad /V/$$