

Procesy korozyjne w wieżach chłodniczych – badania stali zbrojeniowych w środowisku wody chłodniczej, uzdatnionej solami amonowymi

Teresa Szymura¹, Wojciech Adamczyk²

¹ *Katedra Inżynierii Procesów Budowlanych i Inwestycyjnych, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, e-mail t.szymura@pollub.pl*

² *Katedra Budownictwa Ogólnego, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, e-mail: w.adamczyk@pollub.pl*

Streszczenie: Przeprowadzono badania korozji stali zbrojeniowych w uszkodzonych płaszczach chłodni kominowej w środowisku wody chłodniczej, uzdatnianej związkami siarczanu i chlorku amonu. Badania prowadzono normową metodą grawimetryczną i elektrochemiczną z wykorzystaniem potencjostatu. Badania wykazały, że odporność korozyjna w roztworach zawierających sole amonu o stężeniu 0,15 mola/dm³, obliczona na podstawie szybkości korozji, była podobna i wyniosła 6 (w skali od 1 do 10). Stal S235JRG2 wykazała nieco wyższą odporność w tych środowiskach.

Słowa kluczowe: układy chłodnicze, woda chłodnicza, korozja metali, korozja żelbetu, inhibitory korozji.

1. Wprowadzenie

Chłodzenie wodą jest podstawowym procesem technologicznym w energetyce i wielu innych gałęziach przemysłu. W krajach uprzemysłowionych blisko połowę całkowitego zużycia wody pochłaniają instalacje chłodnicze. Gdy istnieją odpowiednie warunki hydrologiczne chłodzenie odbywa się w układach przepływowych, gdzie woda jest czerpana ze zbiorników wodnych lub rzek i po pobraniu ciepła w wymiennikach odprowadzana jest tam i z powrotem. Często podgrzana woda nie spełnia norm ochrony środowiska i wtedy wymaga dodatkowego schładzania na zrzutach do odbiorników.

W układach częściowo zamkniętych tzw. recyrkulacyjnych, w obiegu znajduje się pewna stała objętość wody, a efekt chłodniczy uzyskuje się poprzez odparowanie jej części w chłodniach wieżowych bądź wentylatorowych, basenach rozpryskowych albo w tzw. skraplaczach odciękowo-wyparnych. W tego typu układach należy uzupełniać straty wody wynikłe z odparowania, unoszenia wody i odmulania. W małych układach chłodniczych stosowane są całkowicie zamknięte obiegi, gdzie wodę schładza się w dodatkowych chłodnicach. Ewentualne ubytki wody pochodzą z nieszczelności układu i odparowania w odbiornikach zimna. Oszczędności wody w przeliczeniu na jednostkę wynoszonego z instalacji ciepła wynoszą ponad 90% w porównaniu z systemem przepływowym.

Wadą systemów zamkniętych i recyrkulacyjnych jest konieczność uzdatniania wody uzupełniającej. Do uzupełniania układów wykorzystuje się dostępną lokalnie wodę. Razem z wodą do instalacji wprowadzane są zanieczyszczenia w postaci nierozpuszczalnych ciał stałych, rozpuszczonych soli mineralnych, składników organicznych oraz agresywnych gazów np. O₂ i CO₂. Powstają przy tym niekorzystne zjawiska jak: korozja rurociągów i urządzeń chłodzących i chłodzących, korozja obiektów budowlanych, stanowiących nośną konstrukcję układu chłodniczego jak i zbiorników na wodę chłodzącą, odkładanie się kamienia i szlamu, rozwój mikroorganizmów i glonów.

Wszystkie te czynniki obniżają sprawność energetyczną systemu, zaś urządzenia chłodni wymagają okresowego czyszczenia i remontów. Przy braku prewencji przed wyżej wymienionymi zjawiskami, usuwanie skutków powstałych osadów może odbywać się przy pomocy urządzeń mechanicznych lub agresywnych kwasów, co pogarsza funkcjonalność zastosowanych materiałów konstrukcyjnych.

Proponowane przez rynek preparaty mogą uzdatnić wodę realizując program ochrony przed osadzaniem kamienia i kontroli korozyjnej. Jednak wysoka cena preparatów jak też rozległe badania przystosowawcze do konkretnych warunków układu chłodniczego, często wyklucza ich powszechne stosowanie.

1.1. Właściwości korozyjne wód chłodniczych

Agresywność korozyjną wobec metali i betonów wykazują wody miękkie i kwaśne, zawierające rozpuszczony tlen oraz duże stężenie substancji rozpuszczonych.

W środowisku wodnym może przebiegać korozja elektrochemiczna metali, a powodem tej korozji są mikroogniwa, które tworzą się na niejednorodnych powierzchniach. Korodowany metal jest anodą, a inna faza stała (np. tlenki metalu) pełnią rolę katody.

1.2. Problemy korozyjne w instalacjach chłodniczych

Przemysłowe wodne instalacje chłodnicze narażone są na silną korozję, zwłaszcza elektrochemiczną, ponieważ zasolona woda pełni rolę elektrolitu. Stwarza to szereg trudnych do opanowania problemów technicznych i znacznie podnosi koszty eksploatacji tych urządzeń. Trwałość stalowych wymienników ciepła, bez odpowiednich zabezpieczeń przed korozją, osiąga okres $0,5 \div 2$ lata. Oprócz strat wywołanych bezpośrednią korozją materiałów konstrukcyjnych, powstają dodatkowe uszkodzenia pod tworzącymi się w chłodnicach osadami kamienia kotłowego i szlamami biologicznymi.

Elementy konstrukcyjne w otwartych instalacjach recyrkulacyjnych mogą być wykonane z różnych materiałów, np.: stali miękkiej, stali ocynkowanej, stali nierdzewnej, stali stopowej, miedzi i jej stopów, czasami z aluminium. Metale te mogą ulegać korozji chemicznej i elektrochemicznej, wżerowej i szczelinowej oraz pękaniu wskutek naprężeń.

Na korozję wymienników ciepła mają wpływ następujące czynniki: tlen rozpuszczony w wodzie, agresywny dwutlenek węgla, sole mineralne, mikroorganizmy.

Zminimalizowanie korozji powierzchni metalowych oraz stali zbrojeniowych w obiektach żelbetowych można osiągnąć poprzez stosowanie inhibitorów korozji w wodach chłodniczych. Jako inhibitory korozji, znalazło zastosowanie wiele nieorganicznych związków chemicznych, do nich należą chromiany, molibdeniany i związki cynku, również niemetaliczne jak, fosforany (polifosfory i ortofosforany), krzemiany i sole azotynowe. Wśród związków organicznych jako inhibitory, zwłaszcza dla miedzi i jej stopów, stosowane są azole [1] oraz wiele innych związków, które mają właściwości antykorozyjne, ale także antyosadowe, na przykład sole kwasu karboksylowego [2].

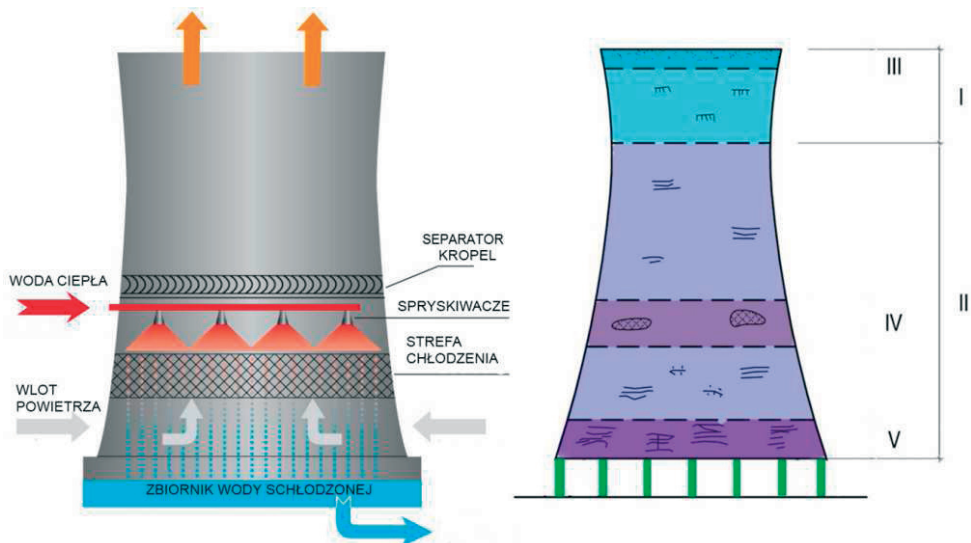
Obecnie z punktu widzenia technicznego wymaga się od inhibitorów korozji stosowanych do obiegów chłodniczych, aby były skuteczne przy szerokim zakresie zmian parametrów wody, ekologicznie bezpieczne, ekonomiczne i wielofunkcyjne. Wielofunkcyjne to znaczy zabezpieczające przed korozją różne metale, zapobiegające odkładaniu się osadów, nie powodujące przyspieszenia rozwoju mikroorganizmów w wodzie oraz posiadające synergetyczne właściwości przy mieszaniu z innymi związkami [3].

Wybór skutecznych i tanich technologii uzdatniania wody chłodniczej, wzbogaciły badania nad zastosowaniem soli amonowych mocnych kwasów jako składników preparatu uzdatniającego [4]. Pozwoliło to na wyeliminowanie stosowania silnych kwasów w procesach uzdatniania wody. Liczne badania przemysłowe udowodniły, że siarczan amonu, ulegając hydrolizie, reaguje z wodorowęglanem wapnia, zawartym w wodzie obiegowej, powodując jego rozkład, a także z wytrąconym węglanem wapnia w postaci kamienia, powodując jego rozpuszczanie.

2. Część badawcza

Celem badań było określenie wpływu środowiska agresywnego, reprezentowanego przez wodne roztwory chlorku amonu (NH_4Cl) i siarczanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) na szybkość korozji stali konstrukcyjnej i stali zbrojeniowej w uszkodzonej otulinie betonowej, wystawionych na bezpośrednie oddziaływanie tego środowiska. Roztwory te symulowały oddziaływanie wód chłodniczych, uzdatnianych preparatem zawierającym sole amonowe,

na konstrukcje wież chłodniczych w części IV i V wg rys. 1, zawierających elementy stalowe i żelbetowe.



Rys. 1. Strefy korozji w chłodniach kominowych. I - liczne przecieki wody z wnętrza przez szczeliny. II - obszar odsłoniętego zbrojenia na skutek odpadania otuliny, III - szczególnie silne oddziaływanie skondensowanej pary wodnej (korozja ługująca), IV i V - silnie korodujące środowisko napowietrzanej wody chłodniczej [5].

Badania korozyjne zostały przeprowadzone dwoma metodami: grawimetryczną i potencjostaticzną, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normach [6], [7], [8], [9], [10].

2.1. Badania korozji stali metodą grawimetryczną

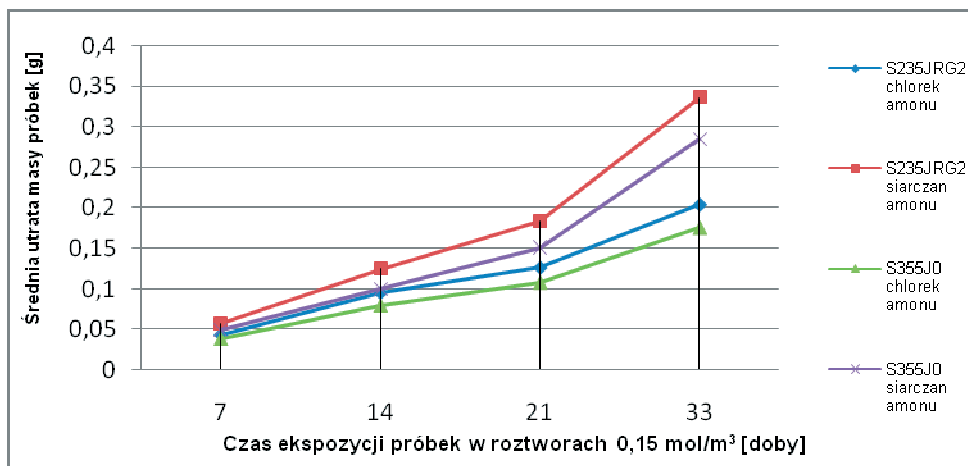
W badaniach korozji metodą grawimetryczną dokonywano pomiaru różnicy mas próbek przed i po zakończeniu procesu korozyjnego w przeliczeniu na jednostki powierzchni i czasu. Badania polegały na umieszczeniu próbek badanej stali w roztworach korozyjnych w temperaturze 298K na określony czas: 7, 14, 21 oraz 33 doby.

Po zakończeniu ekspozycji próbek w roztworach poddawano je kąpieli trawiącej w roztworze przygotowanym zgodnie z normą [7], następnie ważono w celu określenia strat korozyjnych. W trakcie badań dodatkowo dokonywano pomiaru zmian pH roztworów, aby w pełniejszy sposób zobrazować przebieg korozji.

Badaniom poddano 24 próbki wykonane ze stali: zwykłej niskowęglowej S235JR oraz 24 próbki stali niskostopowej o podwyższonej wytrzymałości S355J0. Próbki w kształcie płytek o wymiarach 50x20x3mm zostały wycięte z arkuszy odpowiednich blach. Na potrzeby badań sporządzono dwa rodzaje roztworów: chlorku amonu NH_4Cl i siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w trzech stężeniach. W niniejszym opracowaniu przedstawiono badania w roztworach o najwyższym stężeniu 0,15 mola/dm³.

2.1.1. Wyniki badań korozyjnych

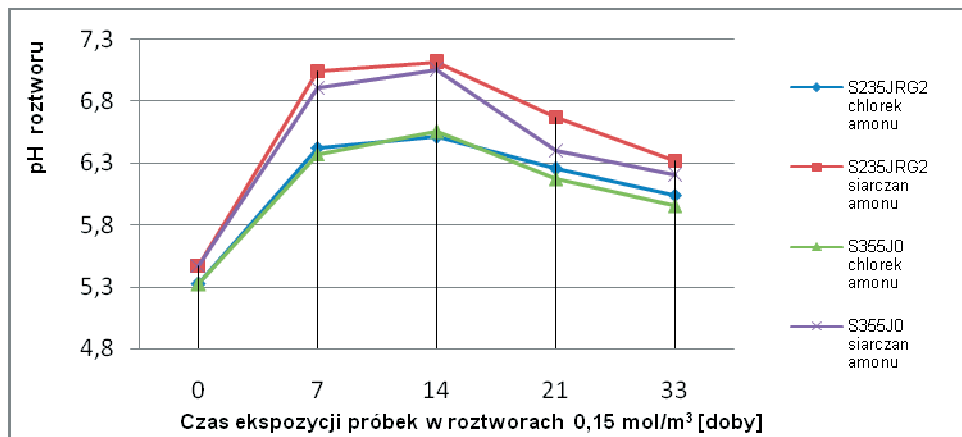
Wyniki badań korozyjnych metodą grawimetryczną pozwoliły na określenie szybkości korozji zgodnie z normą [9]. Na rys. 2 przedstawiono ubytek masy badanych gatunków stali zbrojeniowych w roztworach siarczanu i chlorku amonu o stężeniu 0,15 M.



Rys. 2. Średnia utrata masy próbek stali S235JRG2 i S355J0 po ekspozycji w roztworach NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o stężeniu $0,15 \text{ mola/dm}^3$

Rejestracja zmian wartości pH roztworów w czasie badań dodatkowo informowała o procesach niszczenia próbek (rys. 3).

Na podstawie analizy wykresów przedstawiających szybkość korozji próbek w roztworach chlorku amonu i siarczanu amonu i zmiany wartości pH można stwierdzić, że w przypadku obu cieczy proces korozji stalowych płytek przebiegał w podobny sposób. Jedno i drugie środowisko miało odczyn kwaśny, gdyż na skutek hydrolizy obu soli w roztworach przybyło jonów H^+ , co sprzyjało korozji stali. Zniszczenie metalu następuje zawsze w obszarze anodowym na skutek działania mikroogniw korozyjnych. W trakcie pracy ogniw korozyjnych przez metal przepływa prąd, a bieguny ogniw ulegają polaryzacji, dzięki czemu proces katodowy i anodowy zostaje zahamowany. Jednak w procesach korozji elektrochemicznej działają depolaryzatory np. tlen czy jony wodorowe.



Rys. 3. Zmiana odczynu pH roztworów NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o stężeniu $0,15 \text{ mola/dm}^3$ w badaniach stali S235JRG2 i S355J0

Anodą w takim układzie jest zawsze metal, który oddając elektrony walencyjne przechodzi do roztworu w postaci jonów (utlenianie):



W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe: depolaryzacja wodorowa:



depolaryzacja tlenowa:



Na skutek tych dwóch reakcji w trakcie wykonywania badań nastąpił wzrost wartości pH po 7 dniach ekspozycji próbek w obu roztworach. W następnych tygodniach obserwowano stały spadek tej wartości. Powodem tego były reakcje jonów OH^- z kationami żelaza:



Powstały w ten sposób wodorotlenek żelaza (II) utlenia się w obecności tlenu do trudno rozpuszczalnego wodorotlenku żelaza (III):



Mieszanka obu tych wodorotlenków tworzy produkty korozji, które zostały wytworzone w trakcie ekspozycji stalowych próbek w obu roztworach. Ich obecność potwierdziła analiza widmowa zarówno próbki umieszczonej w roztworze chlorku jak i siarczanu amonu.

2.1.2. Wnioski z badań grawimetrycznych

Na podstawie obserwacji wzrokowych i wyników badań grawimetrycznych można stwierdzić, że:

- na próbkach umieszczonych w obu roztworach wystąpiła korozja równomierna, przy czym większą intensywność tego procesu zaobserwowano w roztworze siarczanu amonu;
- przybliżone wartości i dynamika zmian pH dla obu roztworów mogą świadczyć o tym, że zachodziły podobne procesy korozyjne;
- stal S235JRG2 użyta do badań wykazała nieco mniejszą odporność korozyjną niż stal S355J0, aczkolwiek dla obydwu gatunków obliczona na podstawie szybkości korozji odporność korozyjna była taka podobna i wyniosła 6 (w skali od 1 do 10);
- różnice w szybkości korozji dla stężeń 0,05; 0,10 (nie publikowanych w niniejszej pracy) i 0,15 mola/dm³ obu roztworów były niewielkie, zwiększenie zróżnicowania stężeń roztworów mogłoby wpłynąć na większe zróżnicowanie szybkości korozji.

2.2. Badania korozyjne próbek stalowych metodą elektrochemiczną

Metoda elektrochemiczna w badaniach korozyjnych polegała na kontrolowanych zmianach potencjału elektrody (materiał badany) i pomiarze prądu płynącego w układzie przy zadanym potencjale. Na podstawie kształtu i przebiegu charakterystyk w obszarze polaryzacji anodowej określono zakres potencjałów, przy którym występowało aktywne rozpuszczanie metalu, ewentualne powstawanie pasywnych warstw ochronnych czy rozwój korozji wżerowej (rys. 4).

Do badań elektrochemicznych przygotowano po 6 próbek o średnicy 4 cm i grubości 3 mm każda, wykonanych z badanych stali. Użyto takich samych roztworów co w metodzie grawimetrycznej, czyli: chlorku amonu NH_4Cl , siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_4$. Prąd korozyjny wyznaczono metodą bezpośrednią, która polegała na ekstrapolacji prostych Tafela, będącymi stycznymi do krzywych polaryzacji reakcji anodowej i katodowej korozji metalu (rys. 5). Szybkość korozji metalu wyznaczono na podstawie I prawa Faradaya (tabela 1).

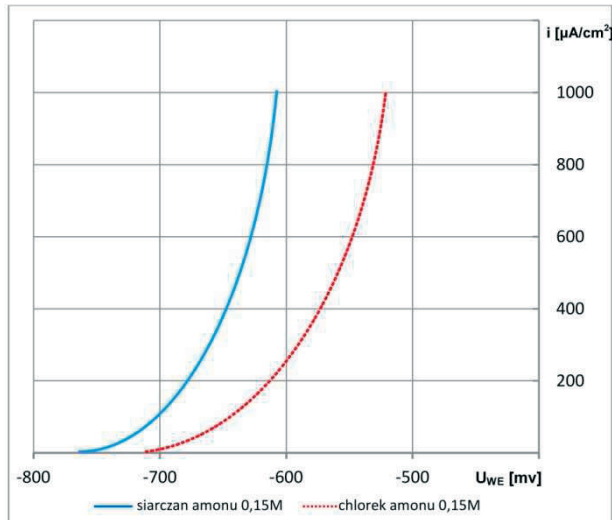
W ramach badań przeprowadzono trzy rodzaje pomiarów:

- pomiar potencjału stacjonarnego próbki stalowej (E_0);
- pomiar potencjału korozyjnego próbki (E_{kor}), oraz prądu korozyjnego i_{kor} ;
- pomiar krzywych polaryzacji w zakresie od -800mV do 200 mV.

Cały układ elektrochemiczny został połączony z urządzeniem ATLAS 053. Pomiaru dokonywano z liniową prędkością narastania potencjału 20mV/min oraz gęstością pomiaru 1mV. Dane te były podstawą do wyliczenia szybkości korozji próbek.

2.2.1. Wyniki pomiarów

Krzywe polaryzacji stali S235JRG2 w roztworach chlorku i siarczanu amonu o stężeniu $0,15 \text{ mola/dm}^3$ przedstawiono na rys. 4.

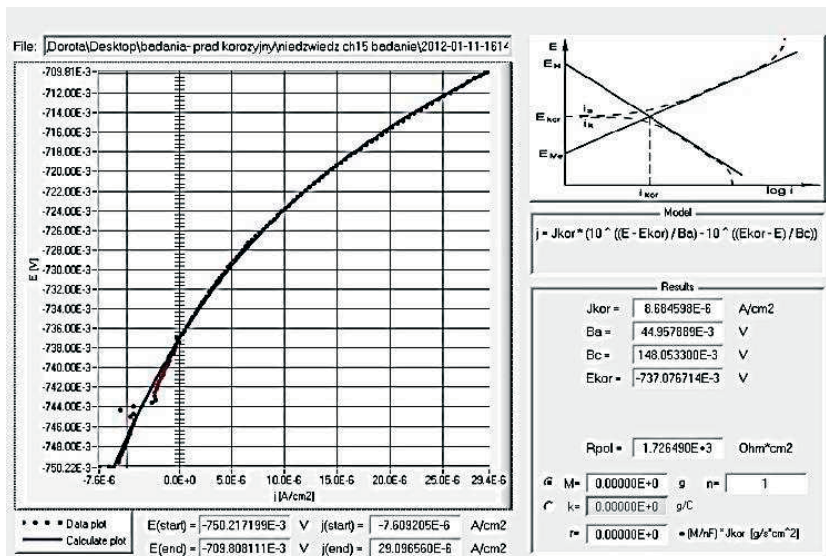


Rys. 4. Krzywe polaryzacji stali S235JRG2 w roztworach chlorku i siarczanu amonu o stężeniu $0,15 \text{ mola/dm}^3$

Porównując krzywe polaryzacji próbek stalowych, można stwierdzić, że w żadnym przypadku nie doszło do pasywacji powierzchni badanych gatunków stali.

Sam proces korozji dla każdej z próbek przebiegał w bardzo podobny sposób, przy czym korozja stali w roztworach siarczanu amonu zachodziła ponad dwa razy szybciej.

Wykres potencjału korozyjnego oraz prądu korozyjnego próbki ze stali S235JRG2 w roztworze chlorku amonu o stężeniu $0,15 \text{ mola/dm}^3$ przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Analiza pomiaru potencjału korozyjnego oraz prądu korozyjnego próbki ze stali S235JRG2 w roztworze chlorku amonu o stężeniu $0,15 \text{ mola/dm}^3$

Badania potencjodynamiczne wykazały, że szybkość korozji stali S235JRG2 w środowisku chlorku amonu wynosi 0,101 mm/rok, natomiast w siarczanie amonu - 0,275 mm/rok. Szybkość korozji stali S355J0 w środowisku chlorku amonu okazała się nieco niższa i wyniosła 0,090 mm/rok, natomiast w siarczanie amonu ponad dwukrotnie wyższa: 0,605 mm/rok (tab. 1).

Tabela 1. Szybkość korozji próbek ze stali S235JRG2 i S355J0 w roztworach chlorku i siarczanu amonu o stężeniu 0,15 mola/dm³

Roztwór o stężeniu 0,15 mol/dm ³	stal S235JRG2			stal S355J0		
	i_{kor}	V_m^{obl}	V_p^{obl}	i_{kor}	V_m^{obl}	V_p^{obl}
	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$]	[mm/rok]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$]	[mm/rok]
Chlorek amonu	8,68	792,2	0,101	7,74	706,6	0,090
Siarczan amonu	23,65	2158,5	0,275	52,01	4746,9	0,605

3. Wnioski końcowe

Próbki stalowe umieszczone na w roztworach siarczanu amonu ulegały szybszej korozji niż próbki eksponowane w roztworach chlorku amonu. Przykładowe zestawienie wyników szybkości korozji stali S235JRG2 i S355J0 w obydwu badanych roztworach według metody grawimetrycznej i elektrochemicznej przedstawiono w tablicy 2.

Tabela 2. Szybkość korozji próbek ze stali S235JRG2 w roztworach chlorku i siarczanu amonu o stężeniu 0,15 mola/dm³ według metody grawimetrycznej i elektrochemicznej

Roztwór o stężeniu 0,15 mol/dm ³	Metoda grawimetryczna			Metoda elektrochemiczna		
	i_{kor}^{obl}	V_m	V_p	i_{kor}	V_m^{obl}	V_p^{obl}
	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$]	[mm/rok]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$]	[mm/rok]
Chlorek amonu	12,361	1128,182	0,144	8,68	792,216	0,101
Siarczan amonu	20,339	1856,338	0,236	23,650	2158,513	0,275

Na podstawie przeprowadzonych badań, można sformułować ogólne wnioski:

1. W środowisku badanych roztworów soli amonowych stal S235JRG2 wykazała się nieco wyższą odpornością korozyjną od stali S355J0.
2. Metoda grawimetryczna jest dosyć prostą i dokładną metodą pomiaru szybkości korozji, wymaga jednak prowadzenia badań w znacznie dłuższym czasie i nie pozwala na dokładny wgląd w mechanizmy korozyjne. Rejestr zmian pH w trakcie badań, analiza powierzchni skorodowanych oraz analiza chemiczna produktów korozji pozwoliła na bardziej szczegółowy opis procesów korozyjnych w środowisku wody chłodniczej, zawierającej chlorek i siarczan amonu.
3. Badania korozji metodą elektrochemiczną są szybkie i dokładne - otrzymane krzywe polaryzacji dały wgląd w przebieg procesów korozji badanych stali, na podstawie których można wywnioskować, że stale w badanych środowiskach ulegają systematycznemu niszczeniu, bez możliwości powstawania pasywujących je produktów pośrednich.
4. Badania korozji obiema metodami wykazały, że roztwór siarczanu amonu okazał się być bardziej agresywnym środowiskiem dla badanych stali niż roztwór chlorku amonu.
5. Obliczona szybkość korozji próbek stali w przypadku obu metod jest zbliżona, a na jej podstawie oszacowana odporność badanych stali wynosi 6/10.

Podziękowania

Wyniki prac były finansowane w ramach środków statutowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr S/63/2012 i S/14/2012.

Literatura

- 1 May R.C., Cheng L, Given K.M., Higginbotham P.R.: New Corrosion inhibitor Resist Chlorine, Power Engineering, July 1998
- 2 Hefter G.T., North N.A., Tan S.H.: Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions Part 1 – Inhibition of Steel, Copper and Aluminium by Straight Chain carboxylates, Corrosion – NACE, vol 53, No. 8, 1997
- 3 Kubicki J.: Wybrane problemy korozyjne w instalacji wody chłodzącej, Prace Nauk. I-26 P. Wr., Nr 41, Wyd. P. Wr., Wrocław 1994.
- 4 Szymura T.; Deposits In Water - Based Cooling Systems *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42, 2008, pp. pp.131-140.
- 5 Szymura T., Adamczyk W.; Korozja chłodni kominowych, *Chłodnictwo*, 11, 2012, pp.52-56.
- 6 PN-70/H-04600 Korozja metali. Badanie odporności korozyjnej metali i stopów. Ogólne wytyczne.
- 7 PN-76/H-04601 Korozja metali. Badania laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze otoczenia.
- 8 PN-78/H-04608 Korozja metali. Skala odporności metali na korozję.
- 9 PN-78/H-04610 Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych.
- 10 PN-86/B-01810 Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Właściwości ochronne betonu w stosunku do stali zbrojeniowej. Badania elektrochemiczne.

Corrosion processes in cooling towers

Teresa Szymura¹, Wojciech Adamczyk²

¹ *Department of Construction Management, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: t.szymura@pollub.pl*

² *Department of General Construction of Buildings, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: w.adamczyk@pollub.pl*

Abstract: Corrosion testing was performed on structural steel of a cooling tower in the environment of cooling water containing ammonium sulfates and ammonium chloride. The test were performed using gravimetric and electrochemical methods with the application of a potentiostat. The analyses clearly showed that the corrosion rate is higher in solutions that contain ammonium sulfate and that the S235JRG2 steel exhibits higher corrosion resistance in this environment.

Keywords: Cooling water, corrosion metals and concrete construction, cooling system, inhibitors