

Korozija i zaštita rashladnog sistema

Korozija u rashladnim sistemima je spontan, složen hemijski proces na koji utiču fizički i hemijski faktori. Javlja se u nekoliko oblika, a najpodmuklija je piting korozija. Mada različite materije se mogu koristiti kao inhibitori korozije, najviše efekta u zaštiti od korozije rashladnih sistemima imaju fosfonati, posebno sinergistički blendirani fosfonati i polimeri „all organic“.

U Termoelektrani Ugljevik se fosfonati koriste nekoliko godina i u ovom radu će se komentarisati iskustva njihove primjene.

Ključne riječi: korozija, inhibitori, rashladni system

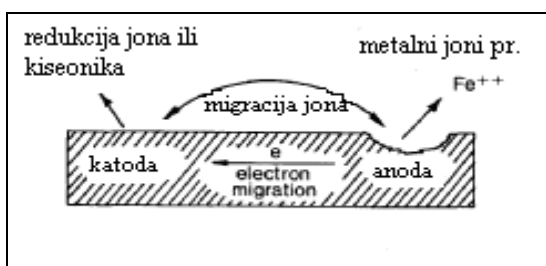
1. UVOD

Specifičan pogonski problem predstavlja održavanje opreme rashladnih sistema jer nečistoće površina rashladnih cijevi smanjuju ekonomičnost rada pogona, uslovljene mnogim formama korozije i grešaka. Raznolikost napada je uzrokovana razlikama u projektovanju rashladnih sistema, temperaturi, protoku, osobinama vode, mješavini sastava i samim operacijama.

2. OSNOVI KOROZIJE

2.1. Mehanizmi korozije

Korozija je elektrohemijski procesu pri kojem se razlika elektropotencijala razvija između dva metala ili između dva različita dijela pojedinačnog metala. Razlika potencijala dopušta struji da prođe kroz metal izazivajući reakcije na anodnom i katodnom mjestu (korozionoju ćeliji). Šematski prikaz korozione ćelije je dat na slici 2.1.

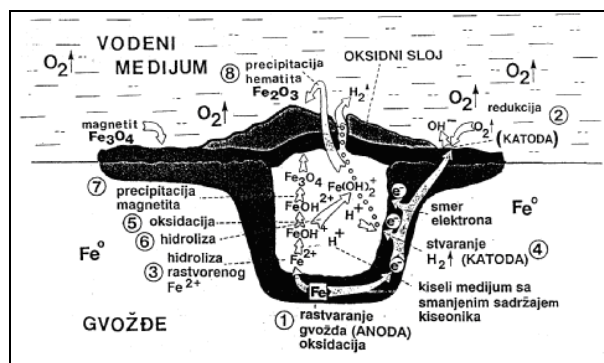


Slika 2.1 - Koroziona ćelija

Intereakcijom produkata nastalih na anodi i katodi mogu se desiti reakcije pri čemu se formiraju čvrsti korozioni produkti na metalnoj površini. Tako se fero jon nastao rastvaranjem gvožđa transformiše u ferohidroksid, a on dalje u feri oksid, odnosno rđu (Fe_2O_3).

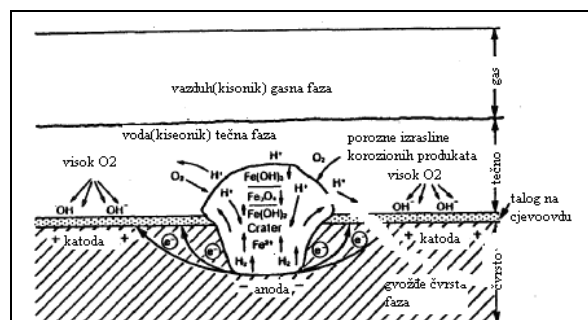
Adrese autora: ¹Termoelektrana Ugljevik, Ugljevik, ²Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska BiH
Rad primljen: 21. 09. 2011

Mehanizam nastajanja rđe se najbolje ojašnjava kiseoničnom korozijom prikazanoj na slici 2.2.



Slika 2.2 - Kiseonična korozija

Nagomilavanje rđe se dešava na anodnim mjestima pri čemu se formira mulj poznat kao izrasline. Ispod ovih muljeva lokalna korozija se nastavlja da ubrzava, slika 2.3.



Slika 2.3 - Podnanosna korozija

2.2. Tipovi korozije

Korozioni procesi na metalnim površinama u rashladnim sistemima mogu primiti mnoge forme poznate pod imenom: opšta korozija, eroziona, podnanosna, galvanska i piting (1-4).

Najpodmuklije djelovanje je piting korozija, a javlja se u malim odvojenim oblastima gdje je gubitak metala neznatan pri čemu se formira jamica (udub-

ljenje) koja predstavlja lokalno anodno mjesto na površini metala čiji se rast rapidno nastavlja, jer je u okruženju velika katodna oblast.

Piting koroziju veoma podstiču hloridni joni, jer se u udubljenju nakupi izvjesna koncentracija metalnih hlorida koji hidrolizuju i snižavaju pH vrijednost u okruženju, a rastvor sa visokim sadržajem soli i malim sadržajem kiseonika ostaje nepokretan. Reakcije u udubljenju postaju autokatalitičke sa vrlo malim tendencijom zaustavljanja, ultimativno uzrokujući prodiranje kroz osnovu metala.

Piting korozija je združena sa podnanosnom i galvanskom korozijom. Tako metalni nanos (npr. joni bakra obložena površina čelika) može takođe formirati mjesta za piting djelovanje.

Faktori koji utiču na koroziju su fizički: temperatura, brzina kretanja fluida, prenos toplote, mikrostruktura materijala oblast (formiran galvanski par), a hemijski faktori su: pH rashladne vode, izvjesne soli hloridi i sulfati, rastvorljivi gasovi CO₂ i O₂, suspendovane materije i mikrobiološki rast.

2.3. Korozioni inhibitori

Najbolja zaštita od korozije su korozioni inhibitori koji u zavisnosti koje korozione reakcije inhibiraju su imenovani kao katodni ili anodni (5-8).

Inhibicija je obično rezultat jednog ili više od tri uopštena mehanizma.

Prvo molekuli inhibitora se adsorbuju na metalnu površinu pri procesu hemisorpcije, formirajući tanki zaštitni film ili samostalno ili u konjukciji sa metalnim jonima.

Neki inhibitori ipak prosto uzrokuju da metal formira zaštitni film od metalnog oksida pa otuda povećavaju svoju rezistentnost, što suštinski određuje sekundarni mehanizam inhibicije.

U trećem mehanizmu inhibicije inhibitor reaguje sa potencijalno korozivnom supstancom u vodi.

Izbor podesnog inhibitora je određen projektnim parametrima rashladnog sistema i sastavom vode. Na izbor inhibitora će uticati vrsta metala u sistemu, uslovi napetosti, čistoća i projektna brzina vode, ali i drugi faktori kao: zahtjevani nivo tretmana, pH vrijednost vode, sadržaj rastvorenog kiseonika, sadržaj i sastav soli i suspendovanih materija u rashladnoj vodi.

Različiti hemijski materijali su pokazali efikasnost pri inhibiciji korozionih procesa, a danas se najviše koriste dvije klase fosfonatni materijali: aminometilenfosfonat, nitrilotrismetilenfosfonska kiselina (AMP) i 1-hidroksi etil 1,1 -difosfonska kiselina (HEDP).

Da bi korozioni inhibitorski program bio prihvatljiv moraju biti zaštićene sve izložene metalne

površine, koncentracija inhibitora mora biti efikasna i niska, ne smije stvarati depozit na metalnoj površini. Učinak inhibicije mora biti efektivan u širokim granicama pH-vrijednosti, temperature, kvaliteta vode i toplotnog fluksa, sa preventivnim djelovanjem na stvaranje kamenca i disperziju depozita i minimalnim uticajem na životnu sredinu.

U lepezi odabira najpovoljnijeg inhibitora za redukciju korozije prvi korak je razmatranje osobina vode odnosno njene korozivnosti ili sklonosti ka formiranju kamenca. Za ovakva razmatranja se određuje Lanžeov indeks i Riznarov indeks stabiliteta (1,2,4).

Lanžeov indeks predviđa taloženje kalcijum karbonata, zavisi od pH vrijednosti i saturacione pH vrijednost (pH_S) rashladne vode, a izračunava se prema formuli:

$$LSI = pH - pH_S$$

Lanžeova saturaciona pH vrijednost (pH_S) je određena relacijom između kalcijumove tvrdoće vode, ukupnog alkaliteta, rastvorenih čvrstih materija i temperature vode, a izračunava se prema formuli:

$$pH_S = A + B - \log[Ca^{+2}] - \log[\text{ukupni alkalitet}]$$

gdje su A i B konstante zavisne od temperature i rastvorenih čvrstih materija u vodi, a kalcijum i ukupni alkalitet su izraženi u mg/l kao CaCO₃. Pri izračunavanju pH_S vrijednost konstanti se uzima aproksimativno sa grafičkih prikaza datih na slikama 2.4-2.6 (1,2,4).

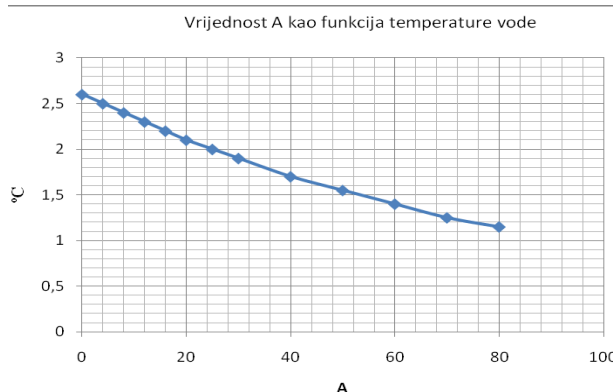
Da bi se poboljšala tačnost predviđanja tendencije vode ka stvaranju kamenca ili razvijanju korozije u kombinaciji sa Lanžeovim indeksom izračunava se Riznarov indeks stabiliteta (RSI) po jednačini:

$$RSI = 2pH_S - pH$$

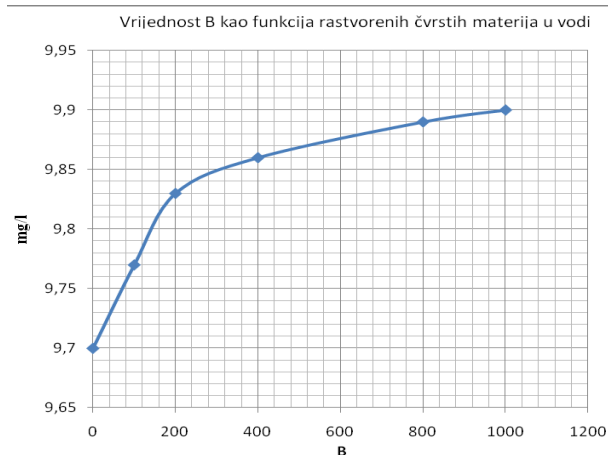
Zavisno od vrijednosti Riznarovog indeksa određuje se očekivana sklonost vode (tabela 2.1.) što i jeste indikator za doziranje inhibitora (2-4).

Tabela 2.1 - Kvalitet vode zavisno od Riznarovog indeksa

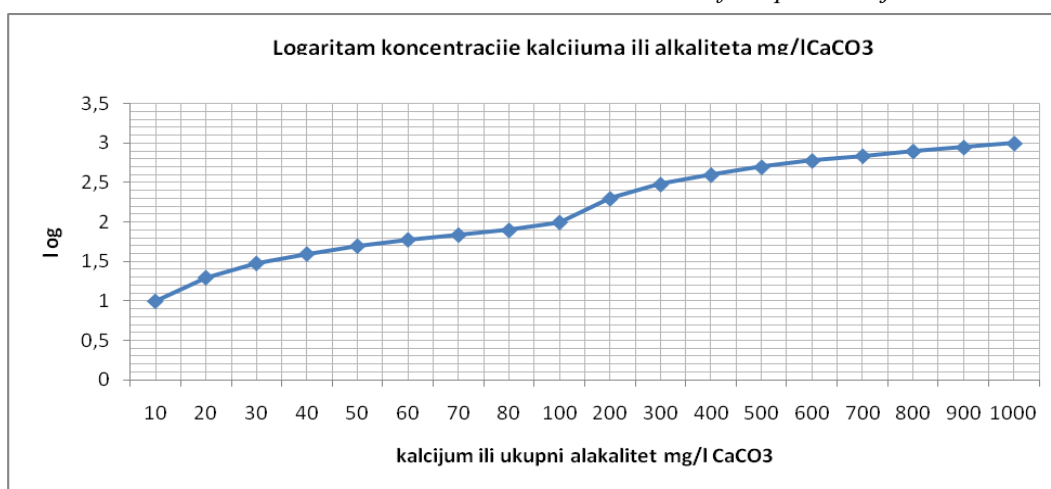
RSI	Tendencija vode
4,0-5,0	preveliko stvaranje kamenca
5,0-6,0	slabo stvaranje kamenca
6,0-7,0	vrlo malo stvaranje kamenca i malo korozivna
7,0-7,5	zadovoljavajuće korozivna
7,5-9,0	isuviše korozivna
9,0 i više	nedopustivo korozivna



Slika 2.4 - Grafički prikaz vrijednosti konstante A



Slika 2.5 - Grafički prikaz vrijednosti konstante B



Slika 2.6 - Grafički prikaz vrijednosti logaritma koncentracije kalcijuma i ukupnog alkaliteta

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Iskustva u zaštiti od korozije rashladnog sistema u Termoelektrani Ugljevik

Kao mjeru zaštite rashladnog sistema od korozije projektant je predvidio samo brže kretanje fluida. Sa zapažanjem pojave korozije, u periodu do 1992 godine, rashladnoj vodi se dodavao polifosfat bez analitičkog praćenja rasta korozije.

Nakon pauze u radu termoelektrane od nekoliko godina (1992-1995) nije rashladna voda tretirana inhibitorom korozije, ali je analitički praćena korozija.

Nekoliko godina kasnije je u rashladnu vodu doziran inhibitor na bazi fosfonata, organofos 30.00 (natrijumova so 2-fosfono butan 1,2,4 trikarbonske kiseline).

Zatim je rashladni sistem tretiran sa Nalko hemikalijama, inhibitor za čelik na bazi fosfonata, N23210 i inhibitor za bakar, na bazi triazola, N73190.

Od 2009 godine tretman rashladne vode obavlja BK Đulini primjenjujući Gilufer 440B, inhibitor za

čelik na bazi fosfonata i Albafos 148, inhibitor za bakar na bazi triazola.

U periodu od 01.09.2009 godine do 16.04.2010 godine, rashladna voda je obrađivana Đulini inhibitorima, zbir no je dodato 6,5t biocida, 12%-nog rastvora natrijum hipohlorita i softverski su praćene promjene karakteristika rashladne vode, količina inhibitora u njoj i njegova dostupnost.

4. DISKUSIJA REZULTATA

Mjera zaštite od korozije predviđena projektom nije dala rezultata (7). Učinjen je propust što analitički nije praćen rast korozije u periodu obrade rashladne vode sa polifosfatom.

Analitički zabilježen rast korozije bez inhibitora nakon pauze u radu termoelektrane je iznosila 1mm/god., a to je bio alarm da se pristupi ozbiljnijoj zaštiti rashladnog sistema od korozije.

Prilično dobri rezultati su postizani doziranjem organofosa 30.00. Zabilježen je rast korozije 0,1074-0,1260mm/god. Pri tom najpovoljniji rezultati su pos-

tizani kad se kao nadomirenje uvodila sirova voda i vrijednost m-alkalitet u rashladnoj vodi održavala oko 3, ali nedostatak ovog tretmana je bio povećanje količine sususpendovanih materija koje su zapašavale prskalice u rashladnom tornju.

Pri tretmanu rashladne vode sa Nalko hemikalijama su analitički zabilježeni rast korozije iznosili za

Tabela 4.1 - Usporedni rezultati rasta korozije bez biocidnog tretmana

TE	Tip etalona*	Nalco			Đulini		
		Period posmatranja	Dani ekspozicije	Korozija mm/god	Period posmatranja	Dani ekspozicije	Korozija mm/god
U radu	Fe-čelik	28.10.-08.11.2004	11	0,0631	20.05-27.05.2008.	6,92	0,0515
U radu	Cu-bakar	28.10.-08.11.2004	11	0,0216	20.05-27.05.2008.	6,92	0,0002

čelik <0,08mm/god. i za bakar < od 0,03mm/god., što je u potpunosti zadovoljavajuće (6-9).

Interesantno je porediti rast korozije pri tretmanu rashladne vode sa obje firme Nalko i Đulini kao i promjene rasta korozije uz doziranje biocida hipohlorita, tabela 4.1 i 4.2.

Tabela 4.2 - Usporedni rezultati rasta korozije sa dodatkom biocida, hipohlorita (NaOCl)

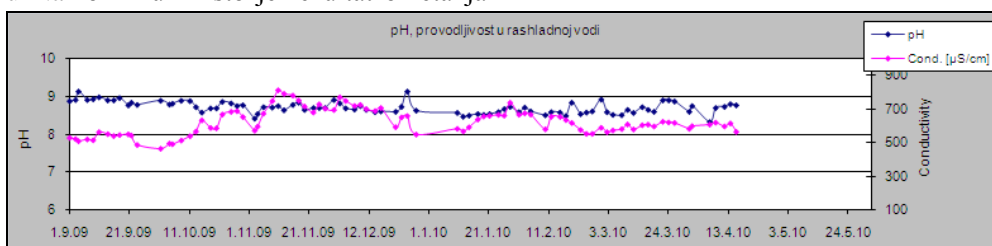
TE	Tip etalona*	Nalco				Đulini			
		Period posmatranja	Dani ekspozicije	Koroziya mm/god	Dozi rano NaOCL(t)	Period posmatranja	Dani ekspozicije	Koroziya mm/god	Dozi rano NaOCL (t)
U radu	Fe-čelik	05.07.-23.07. 2004	18,08	0,1712	4,7	30.05-23.06.2008.	23,92	0,1156	3
U radu	Cu-bakar	05.07.-23.07. 2004	18,08	0,0460	4,7	11.06-23.06.2008	11,98	0,0258	3

Usporedna ispitivanja su vršena putem identičnih mjernih etalona, približnih radnih uslova i približnih dana ekspozicije, a rezultati iz tabela pokazuju da se rast korozije, za Fe 0,0515-0,0631mm/god. i Cu 0,0002-0,0216mm/god., u potpunosti prihvatljive kod oba proizvođača inhibitora. Razlika u rastu korozije između proizvođača je zanemarljiva.

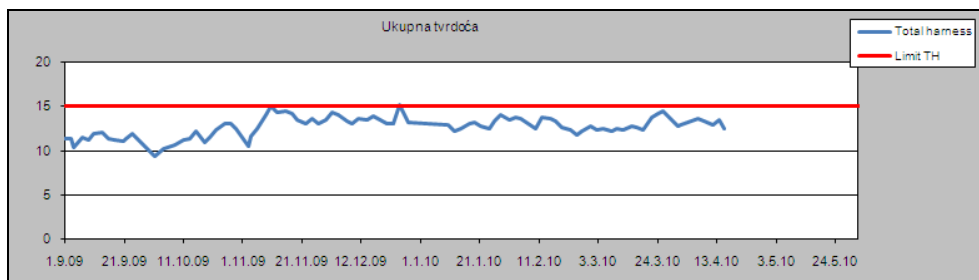
Tabela 4.2 pokazuje da je rast korozije uvećana i pri tretmanu Nalko i Đulini što je rezultat ometanja

reakcija inhibicije hloridnim jonima koji dodatno nastaju degradacijom hipohloritnog biocida.

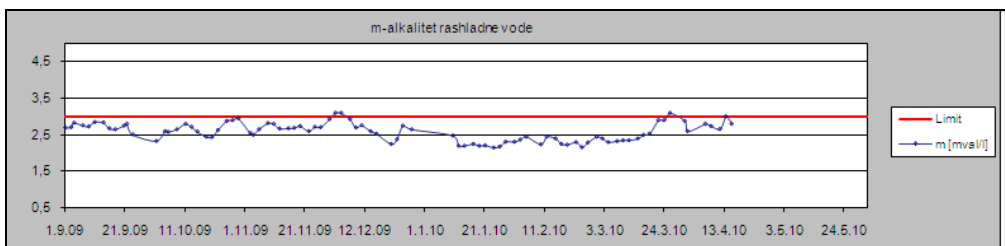
Softverski praćene promjene karakteristika rashladne vode, količina inhibitora u rashladnoj vodi i njegova dostupnost, pri tretmanu rashladne vode Đulini inhibitorima uz dodatak hipohlorita su prikazani na slikama 4.1-4.8.



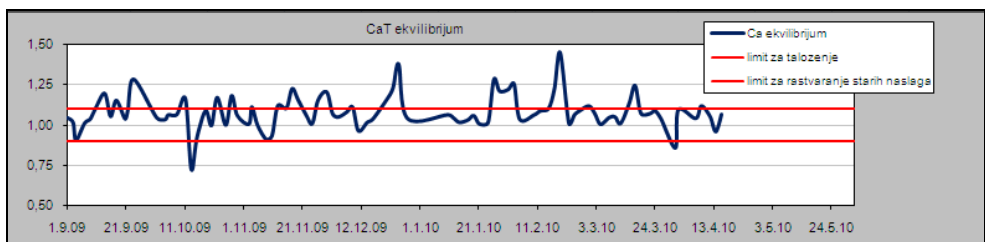
Slika 4.1 - Promjene pH vrijednosti i provodljivosti u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



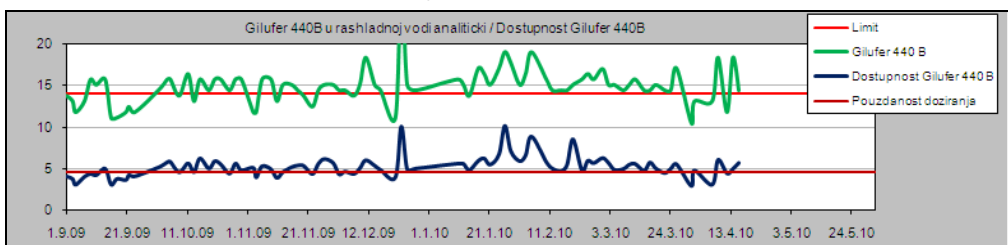
Slika 4.2 - Promjene ukupne tvrdoće u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



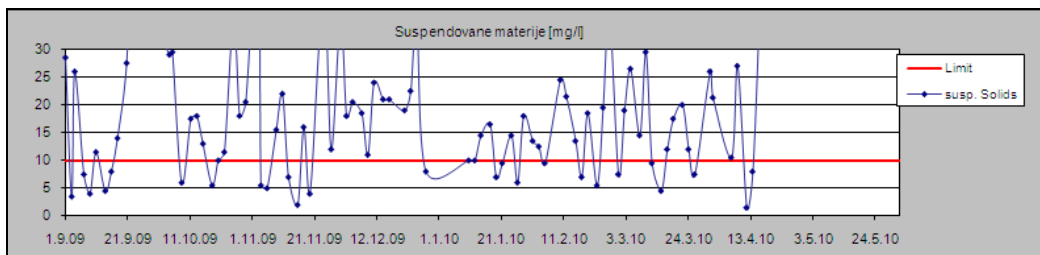
Slika 4.3 - Promjene m-alkaliteta u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



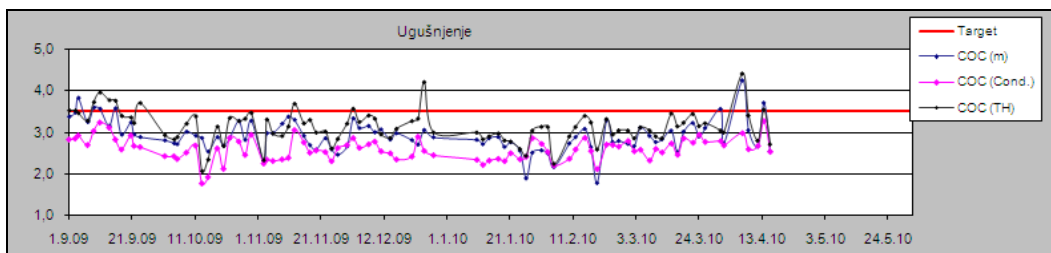
Slika 4.4 - Promjene CaT ekvilibrijuma u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



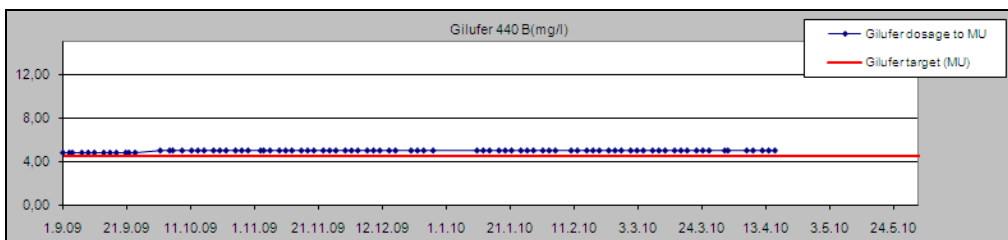
Slika 4.5 - Promjene analitički nađenog i dostupnog „Gilufer440B“ u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



Slika 4.6 - Promjene sadržaja suspendovanih materija u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



Slika 4.7 - Promjene ugušćenja rashladne vode u toku BK Đulini tretmana rashladne vode



Slika 4.8 - Promjene doze „Gilufer 440B“ prema vodi za nadomirenje u toku BK Đulini tretmana rashladne vode

CaT ekvilibrijum je bezdimenzionalna vrijednost, a predstavlja odnos ugušćenja rashladne vode izračunatog preko ukupne tvrdoće i ugušćenja rashladne vode izračunatog preko m-alkaliteta. Idealna vrijednost CaT ekvilibrijuma je 1, a cilj je da kreće od 0,9-1,1 jer niža vrijednost od 0,9 ukazuje da se taloži kalcijum, a viša vrijednost od 1,1 ukazuje da se rastvaraju stare naslage (6,7,9).

Na osnovu grafičkih prikaza promjena u rashladnom sistemu se može zaključiti da su u posmatranom periodu vrijednosti m-alkaliteta i ugušćenja bile korektne, sadržaj suspendovanih materija je pokazivao velike oscilacije preko limita, a da je dalje potrebno raditi na stabilizaciji sistema u smislu optimalne količine inhibitora (8,9).

Uzimajući u obzir kvalitet vode u posmatranom periodu : Ph = 8,71, T = 35°C, Ca-tvrdoća = 103,21 mg/lCaCO₃ i m-alkalitet = 128,5 mg/l CaCO₃, izračunati indeksi su iznosili : Lanžeov indeks (LCI) - 1,165 i Riznarov indeks (RSI) - 6,38 što ukazuje da je rashladna voda vrlo malo sklona stvaranju kamenca i malo korozivna.

5. ZAKLJUČAK

Korozija oduzima milione novčanih sredstva godišnje kroz gubitke ili kontaminaciju produkata, naknadu troškova, ponovno projektovanje opreme, smanjenje efikasnosti, visoke troškove održavanja i rasipanje dragocjenih resursa. Korozija, takođe, zadržava tehnološki progres i ugrožava ljudsku sigurnost.

Zaštita od korozije rashladnih sistema se postiže permanentnim inhibitorским programom, najbolje multikomponentnim inhibitorima na bazi fosfonata.

Prihvatljiv inhibitorский program podrazumjeva zaštitu svih izloženih metalnih površina sa niskom koncentracijom inhibitora, čije je djelovanje efikasno

u širokim dijapazonima pH-vrijednosti, temperature, kvaliteta vode i temperaturnog fluksa bez stvaranja depozita na metalnoj površini, uz minimalno stvaranje kamenca na stjenkama i minimalni uticaj na životnu okolinu u slučaju kad se iznosi iz rashladnih sistema.

LITERATURA

- [1] Bennet P., Boffardi, Ph. d. Fundamentals of cooling water treatment, Corporation Calgon, 1989.
- [2] Principles of industrial water treatment, Published by Drew Chemical Plaza Boonton, New Jersey, third edition, 1979.
- [3] Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, Studija Obezbeđenje i osavremenjavanje postojećih režima voda-para i mogućnost uvođenja novih tehnologija u termoenergetskim objektima EPS-a, Beograd, 1994.
- [4] F.N. Kremmer, The Nalco Water Handbook, second edition, New York, 1987.
- [5] Kostić, S., Zaštita materijala, 43, 4(2002) 56-64.
- [6] Gajić, A., Tomić, M., Pavlović, Lj., Blagojević, B., Pavlović, M.: Značaj pripreme vode termoenergetskih postrojenja, XII YUCORR, Tara 2010, str. 145.
- [7] M.Samardžić, B. Stojanović, M.Jotanović, S.Radić, Povećanje tehničke efikasnosti rashladnog sistema TE „Ugljevik“ –Ugljevik, odgovarajućim tretmanom rashladne vode, XXV Jugoslovenski majski skup, Održavanje industrijskih postrojenja, Beograd, 2001.
- [8] Tomić, M., Pavlović, M., Tadić, G., Pavlović, Lj., Zaštita materijala, 50, 1(2009) 51-59.
- [9] Đukić B., Smiljanić S., Stojanović B., Stojanović N., Zaštita materijala, 51, 4 (2010) 250-255.

ABSTRACT

CORROSION AND PROTECTION OF COOLING SYSTEM

Corrosion in cooling systems is a spontaneous chemical complex process influenced by physical and chemical factors. It occurs in several forms, and most insidious is pitting corrosion.

Although different materials can be used as corrosion inhibitors, the most effect in the corrosion protection of cooling systems are phosphonates, especially synergistic coupled phosphonates and polymers "all organic".

The power plant Ugljevik phosphonates used for several years and this paper will comment on the experience of their application.

Key words: corrosion, inhibitors, cooling system

Paper received: 22.09.2011.

Scientific paper