

12. Koroze v energetice

Základy energetiky

Přednášející
Luděk Jelínek

Definice koroze

Koroze je heterogenní proces, vedoucí k degradaci materiálů.

Interakce materiál – prostředí.

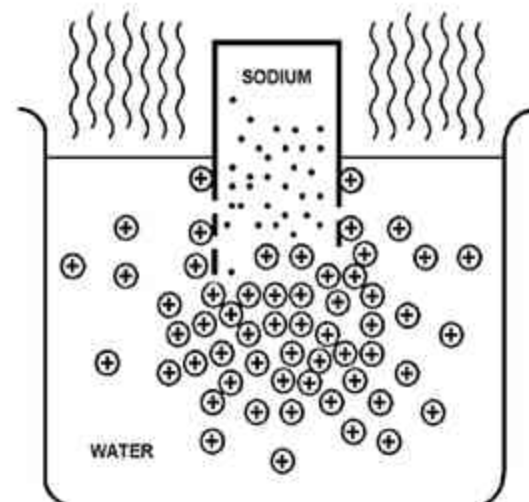
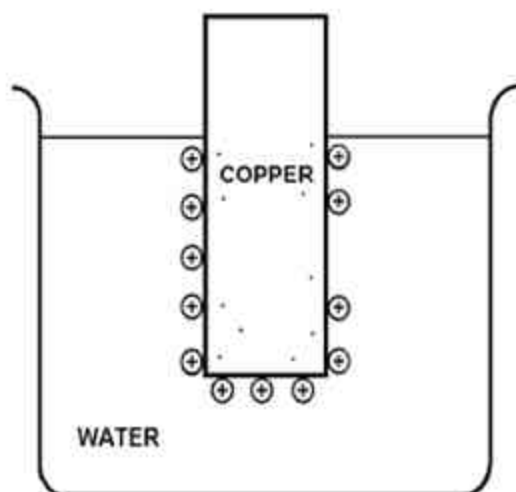
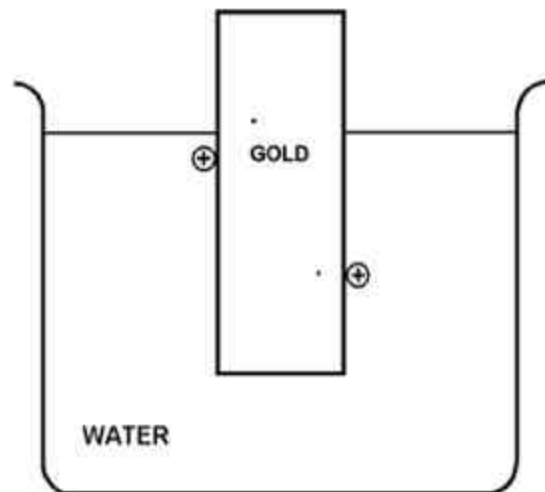
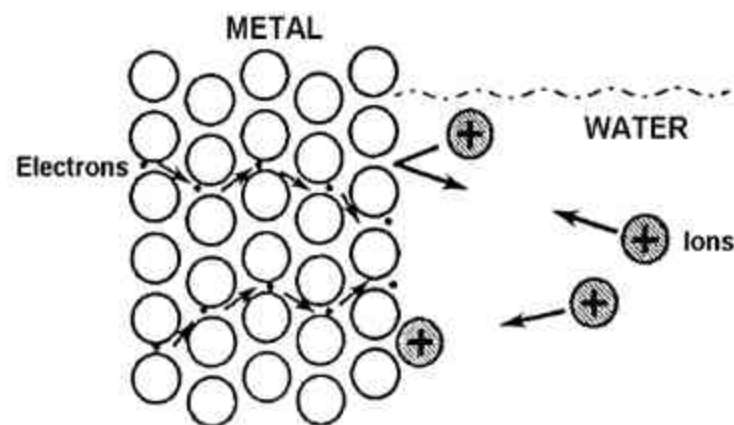
Fyzikálně - chemické a chemické vlivy – elektrochemické korozní děje

Fyzikální vlivy- eroze, abraze, kavitace



Princip korozního působení

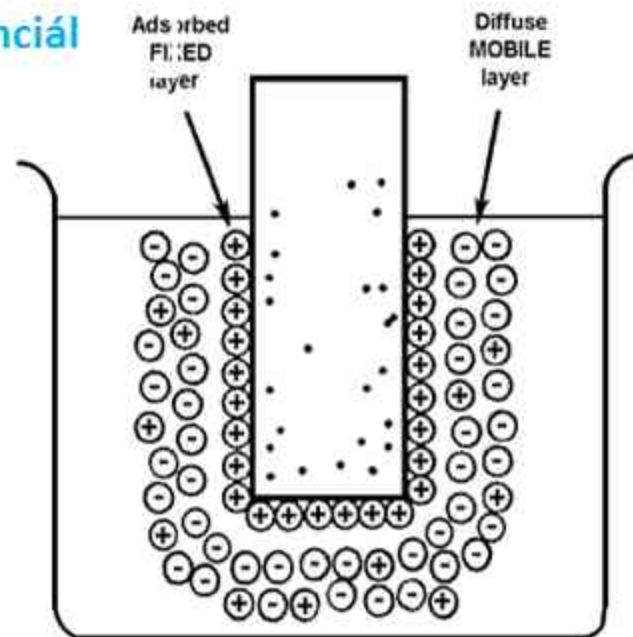
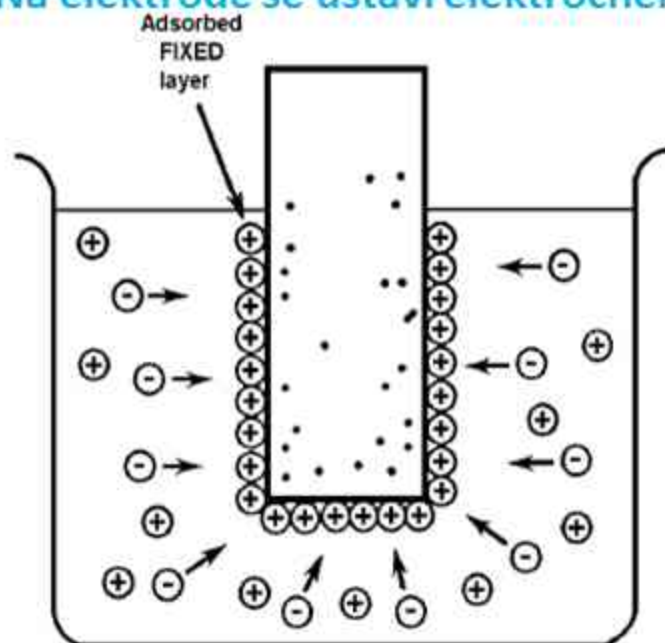
zdroj: Understanding electrochemical cells, TR17, Solartron ,Ltd. 1997



Tvorba elektrické dvojvrstvy

Tvorba elektrické dvojvrstvy:

- Ionizace povrchových atomů, adsorpce, přitažení opačně nabitých iontů z roztoku
- Na fázovém rozhraní se vytvoří elektrická dvojvrstva – oblast kde intenzita elektrického pole $E \neq 0$
- Na elektrodě se ustaví elektrochemický potenciál



THE DOUBLE LAYER

Definice potenciálu

Elektrický potenciál E:

skalární veličina daná velikostí práce W_{el} , potřebné k přenesení jednotkového náboje Q ze vztažného místa do uvažovaného bodu.

$$E = \Delta W_{el} / Q$$

Jednotka: volt (V).

Potenciální rozdíl 1 voltu je mezi dvěma místy pole tehdy, vykoná-li se přenesením kladného náboje 1 coulombu z místa nižšího potenciálu na místo vyššího potenciálu (resp. ze vztažného bodu do uvažovaného bodu) práce 1 joulu.

Termodynamický a elektrodový potenciál

GIBBSOVA ENERGIE ... $G(T,p)$ (tzv. volná energie)

stavová veličina, u níž nedokážeme určit její absolutní hodnotu, pouze její změnu:

$G(T,p)$ je TERMODYNAMICKÝ POTENCIÁL –

gradient G je hnací silou chemických a fyzikálních dějů

Vztah mezi termodynamickým a elektrodovým potenciálem:

$$\Delta G = - z.F.E$$

z – počet elektronů vyměněných během reakce

$F \sim 96\,500\text{ C/mol}$ (96 485,3365)

E – rovnovážný potenciál

Elektrochemický potenciál E – vyjadřuje pravděpodobnost průběhu elektrochemické reakce

Korozní reakce

Pokud v prostředí není složka schopná redukce, korozní děj se zastaví –
polarizace

Koroze může dále probíhat pouze za přítomnosti látky schopné redukce –
depolarizátoru.

Anodická reakce:



Katodická reakce:



pH < 5

kyslíková

pH > 7

depolarizace

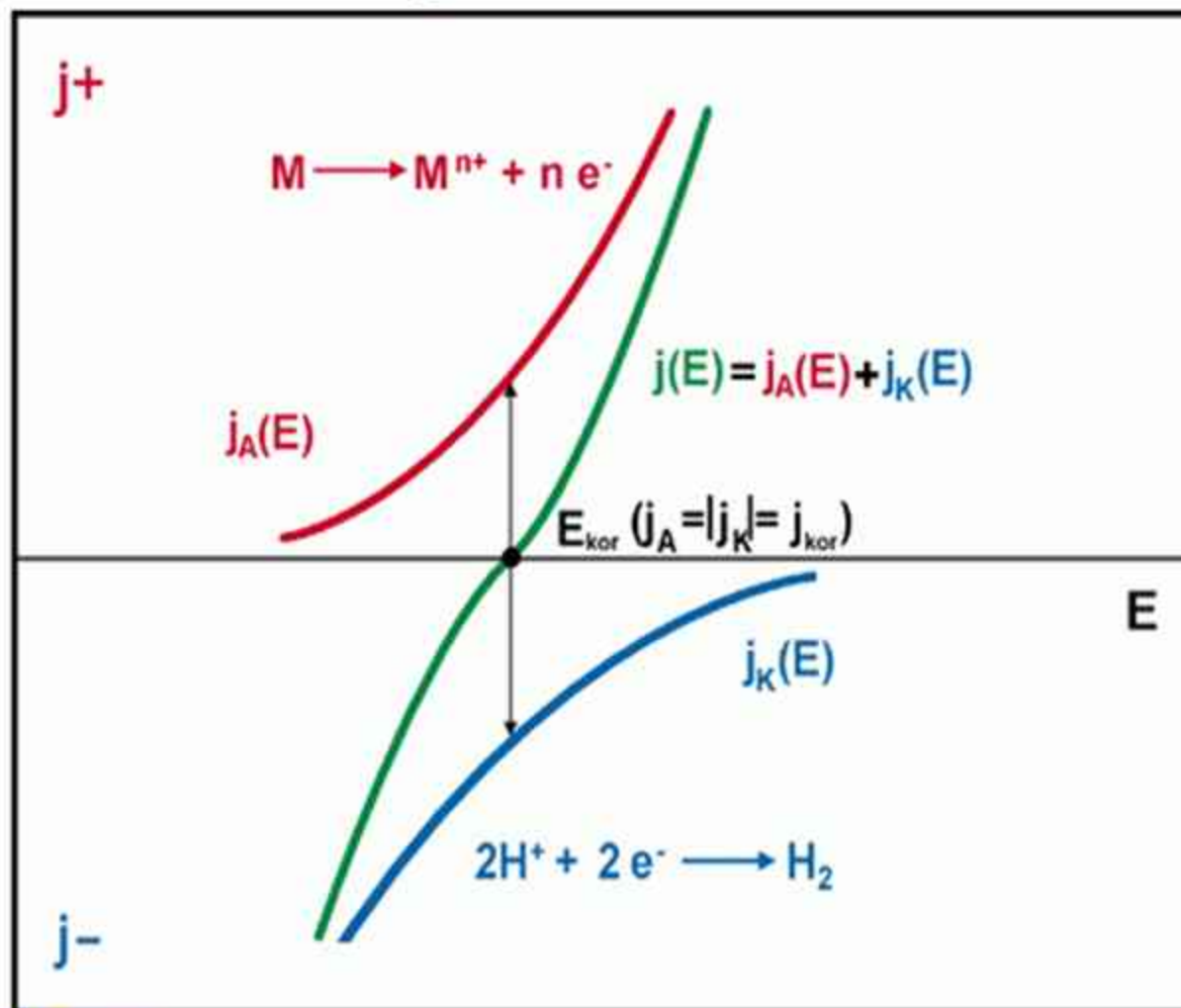


pH < 5

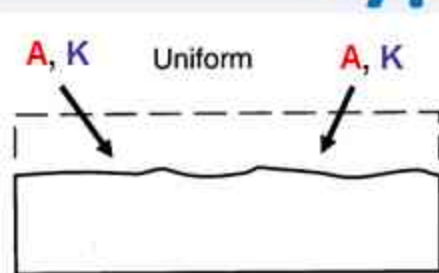
vodíková
depolarizace

Korozní potenciál je smíšený potenciál

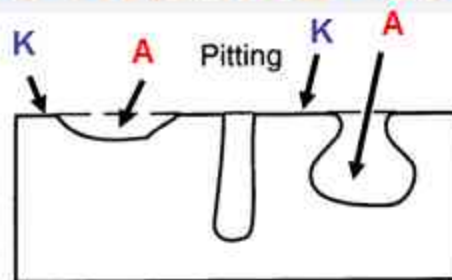
zdroj: P. Novák, Korozní inženýrství, VŠCHT, 2002



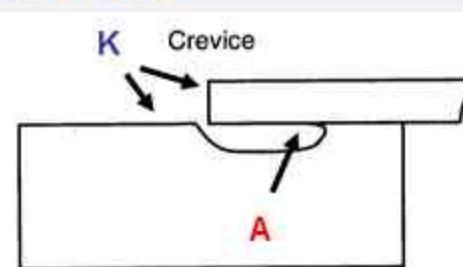
Typy korozního napadení



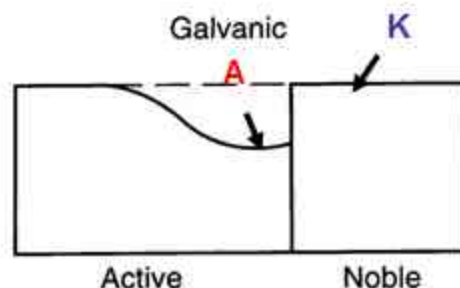
rovnoměrná koroze:
aktivně korodující kovy,
rozpuštěné korozní produkty,
 H_3O^+ depolarizace,
A, K se statisticky střídají



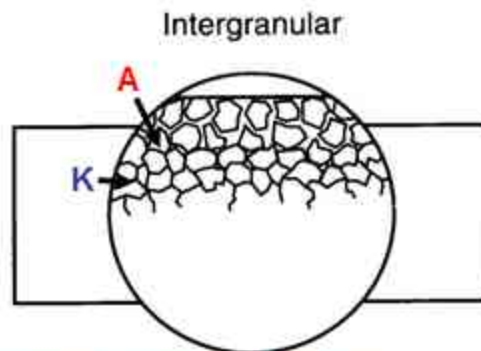
důlková koroze:
poruchy pasivního stavu,
nerozpuštěné korozní produkty,
 O_2 depolarizace



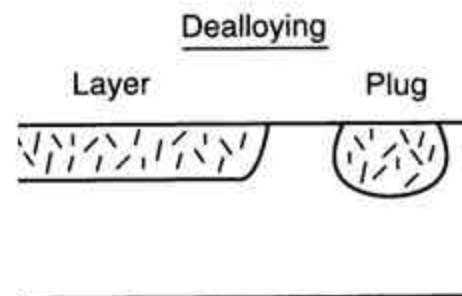
štěrbinová koroze:
štěrbiny typicky $\varnothing 10\mu m$
(svary, trubka-trubkovnice aj),
malý objem elektrolytu, difúzní
stínění, diferenční aerace



galvanická koroze:
vodivý spoj 2 rozdílně
ušlechtilých materiálů

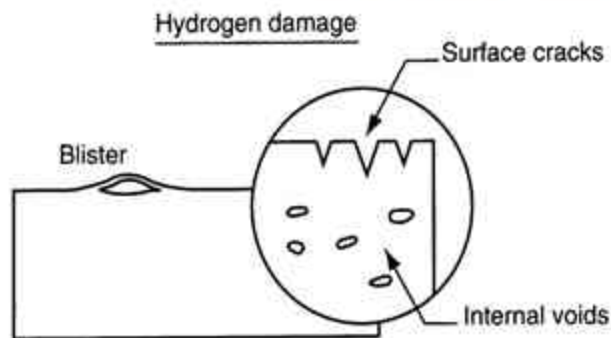


mezikrystalová koroze:
strukturní a chem. nehomogenita
na hranicích zrn. Příklad: zcitlivění nerez
ocelí – ochuzení hranic zrn o Cr
A – hranice zrn, K – zrna



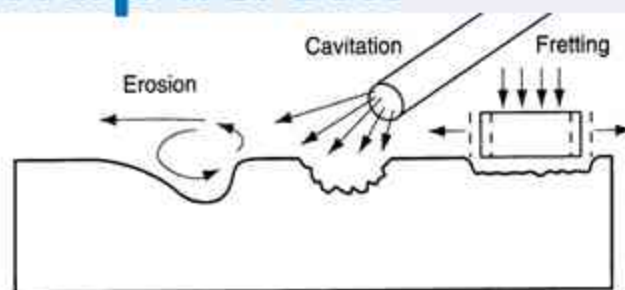
selektivní koroze:
selektivní rozpouštění složky
slitiny, odzinkování mosazí,
grafitizace litiny

Typy korozního napadení



poškození vodíkem:

při katod.reakce vzniká H , vstupuje do materiálu a rekombinuje na H_2 , zachytí se ve struktuře (H pasti), puchýře, vodíkové křehnutí, vznik hydridů

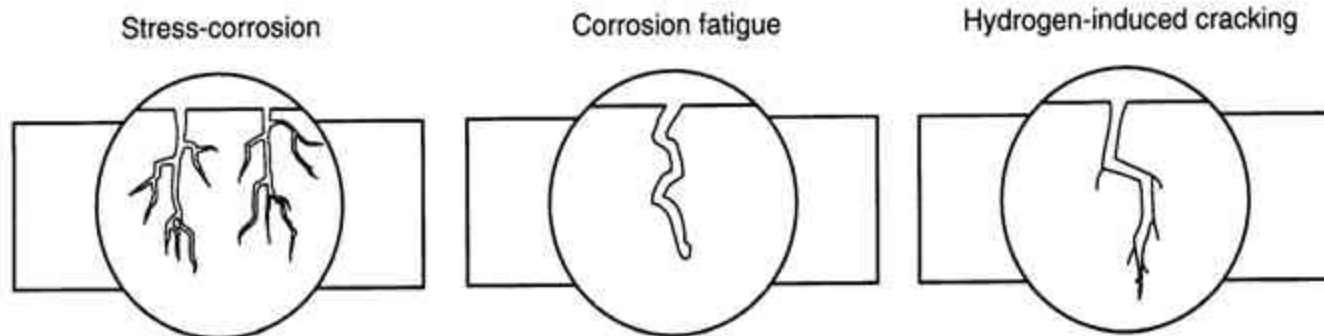


erozní koroze: vysoká rychlost proudění media, zesílení přítomností pevných částic

kavitace: velmi vysoké rychlosti – změny grad p – lokální var a kondenzace – vytrhávání částic kovu

vibrační koroze: mechanické vlivy (vzájemný pohyb kov. součástí) + chemické vlivy

Environmentally Induced Cracking



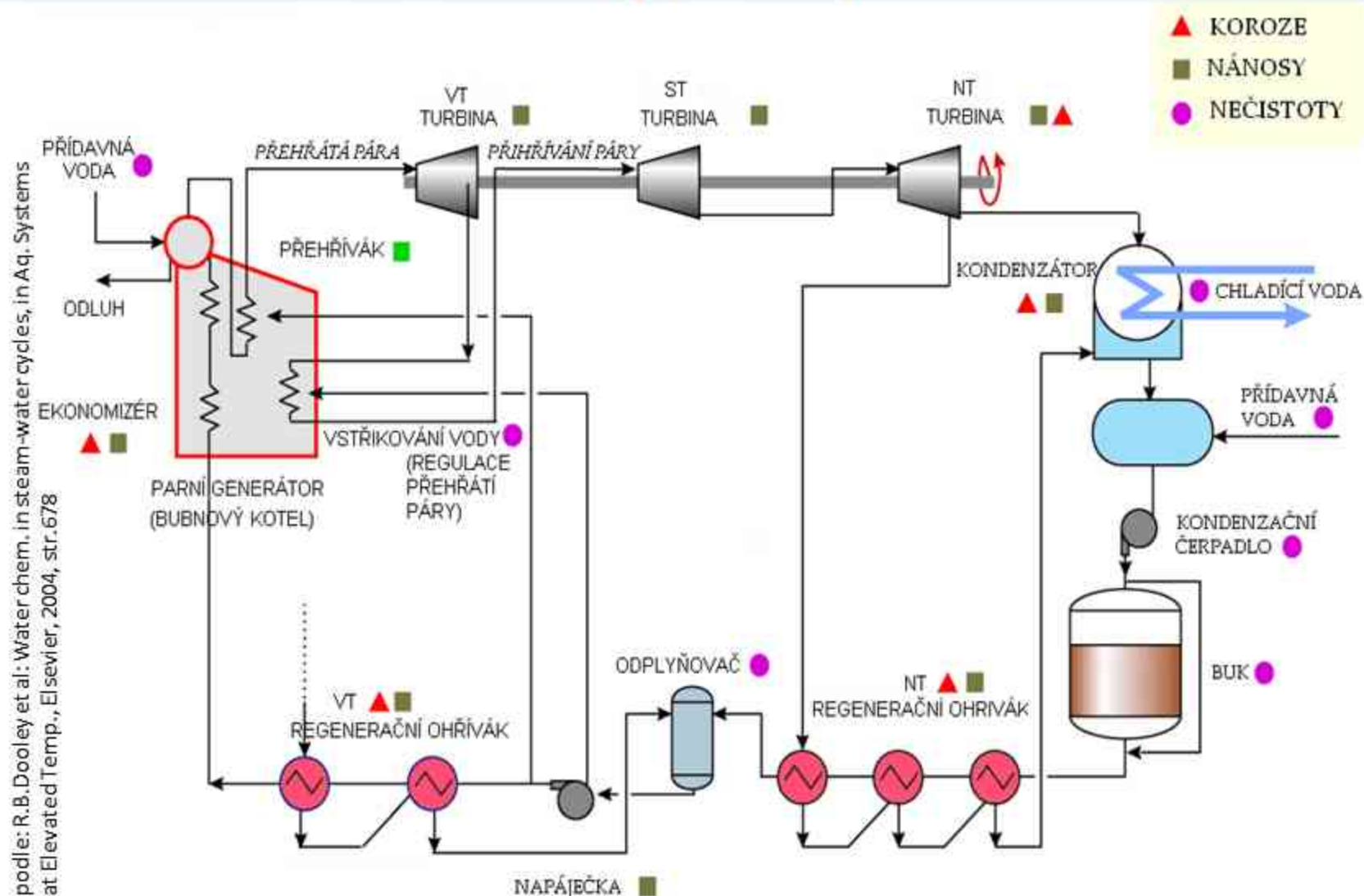
prostředím vyvolané praskání: podmínka – mechanické namáhání materiálu

korozní praskání- statické tahové napětí (StressCorrCracking-SCC), trhliny TCC nebo ICC, pas.stav (+E)

korozní únava – cyklické napětí – transkrystalické trhliny s tupým čelem, diskontinuální šíření

vodíkové praskání(křehkost) – ztráta pevnosti vlivem záchytu vodíku ve struktuře, i v -E

Koroze v energetických okruzích



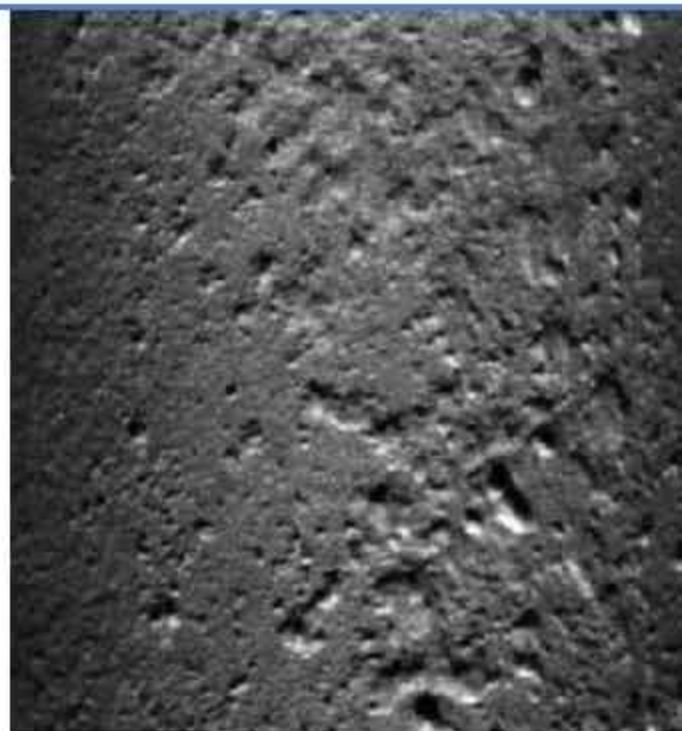
Koroze v energetických okruzích

1. **eko** – koroze nedokonale odplyněnou vodou (Levoxin), abraze ze strany spalin, chladnoucí popílek, chlor ve spalinách
2. **výparník** – jev suché trubky, přehřátí (creep – tečení), skrývání solí (hide-out efekt) – koroze chloridy, kyslík
3. **přehřívák** – austenit (tř. 17, Cr, Ni, Mo, Ti), korozní praskání pod napětím (SCC), koroze systému chlazení páry (vstřikování kondenzátu), korozní únava, vysoké tepelné zatížení význam chlazení, průtok 15 m/s, kritická rychlost 4 m/s
4. **turbína** – namáhání + koroze lopatek, korozní únava, kondenzace (7. stupeň) – Wilsonova linie, zasolení turbíny, růst úsad, havarie lopatek
5. **chladicí okruh** – sekvestrace, biologické oživení, mikrobiální koroze, koroze ponánosy, koroze CuZn trubek ze strany kondenzátu (NH_3)
6. **teplárenský okruh** – větve vratného kondenzátu – koroze kyslíkem, ochrana filmotvornými aminy

Koroze ekonomizéru a výparníku

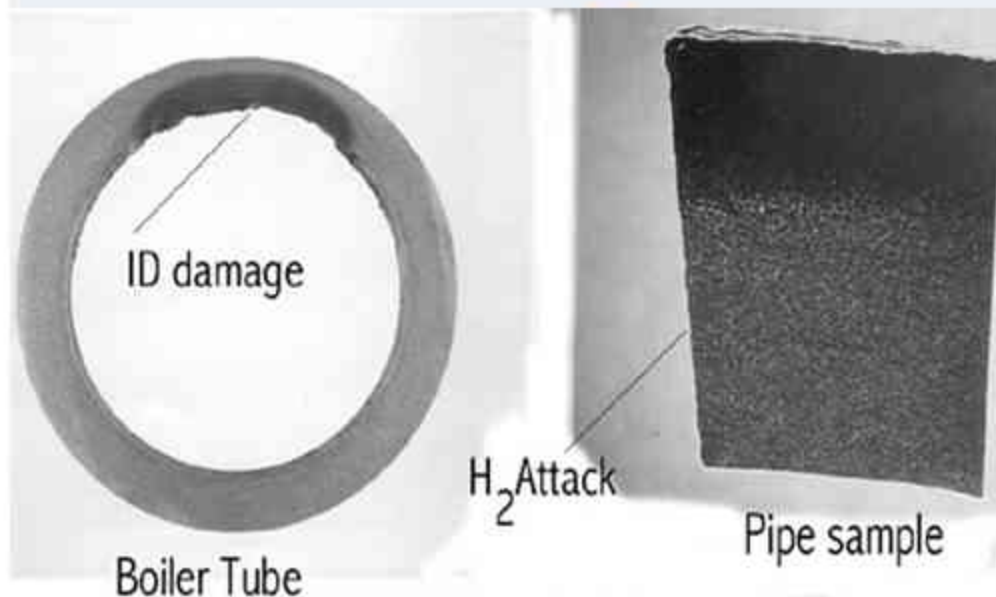
1. eko – koroze nedokonale odplyněnou vodou (Levoxin), abraze ze strany spalín chladnoucí popílek, chlor ve spalínách
2. výparník – jev suché trubky, přehřátí (creep – tečení), skrývání solí (hide-out efekt) – koroze chloridy, kyslík

zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock & Wilcox

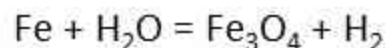


kyslíková koroze ekonomizéru na vstupu napájecí vody, tvorba porezních vrstev hematitu a typické lokální napadení pod nimi, probíhá též během odstávek při vstupu kyslíku a CO_2

Koroze výparníku – vodní strana



vodíkové křehnutí – důsledek koroze pod nánosy:



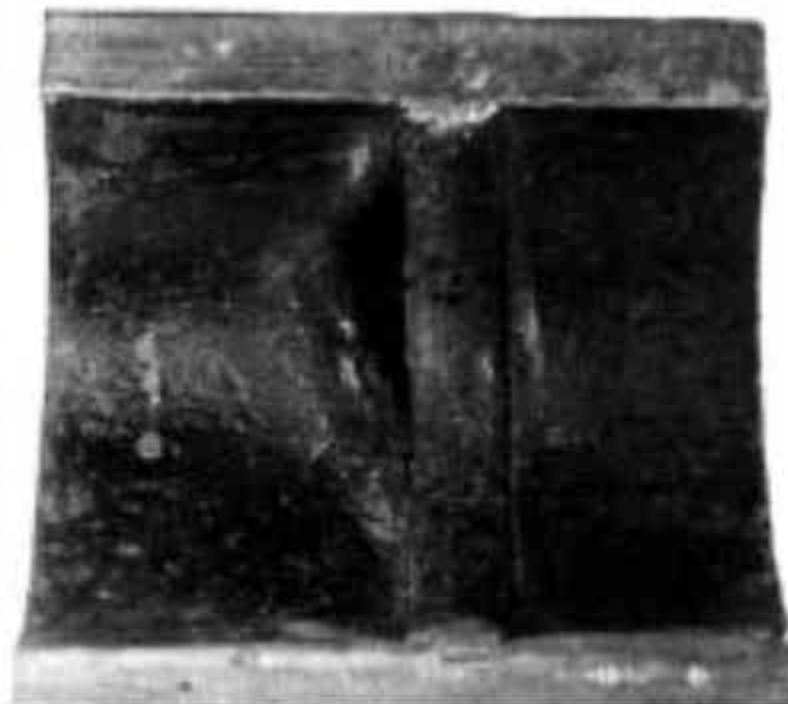
oduhličení a tvorba metanu na hranici zrn:



objevuje se při kolísání pH v oblastech vysokého přestupu tepla a kolísání toku media

oduhličení a tvorba mikrotrhlin na hranici zrn

Koroze ekonomizéru a výparníku – vodní strana



koroze v důsledku netěsnosti kondenzátoru –
skrývání solí, zejména chloridů v oxid.vrstvě

náprava: BUK, odstranění netěsností

louhové křehnutí – zakoncentrování OH-
pod úsadami a ve štěrbinách,
omezení kontaktu s vodou,
rozpuštění ochranné magnetitové vrstvy

zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock & Wilcox

Koroze přehříváku a mezipřehříváku

3 - přehřívák – austenit (tř. 17,Cr,Ni,Mo,Ti), korozní praskání pod napětím (SCC) korozní únava, vysoké tepelné zatížení – význam chlazení, 15 m/s, kritická rychlost 4 m/s



poškození mezipřehříváku v důsledku tečení („creep“) při dlouhodobém přehřátí trubky
náprava – použití kvalitnější žárovzdorné oceli, úprava teplotního režimu kotle

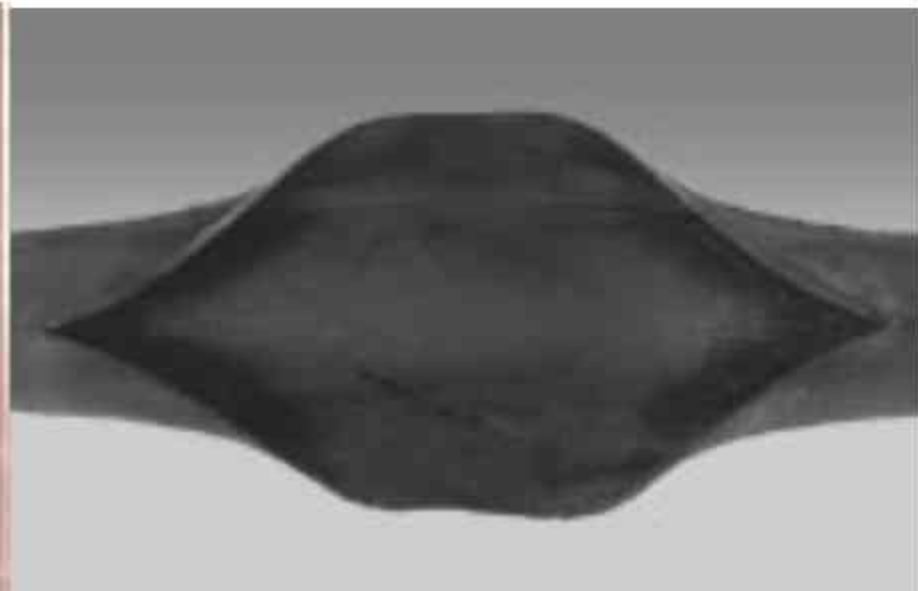
zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock&Wilcox

Koroze přehříváku a mezipřehříváku

poškození přehřátím – špatná cirkulace vody/páry, silné úsady/korozní vrstvy
opatrné najíždění kotle, chemické čištění s pasivací, dobrý chemický režim



poškození přehříváku – lokální přehřátí v důsledku nadměrné tloušťky oxid vrstvy



poškození trubky přehříváku – lokální krátkodobé přehřátí na teplotu 900°C během najetí, houževnatý lom

zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock&Wilcox

Koroze přehříváku a mezipřehříváku – SCC a korozní únava

zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock&Wilcox



korozní únava – transkrystalické trhliny vzniká při cyklickém zatížení

korozní praskání pod napětím (SCC) – typické pro přehříváky z austenitických ocelí, křehký lom – mezikrystalický nebo transkrystalický dochází k němu při kombinaci korozního napadení a tahového napětí



tepelná únava trubky přehříváku ze strany spalín

Koroze turbíny

4 - turbína – namáhání + koroze lopatek, korozní únava, kondenzace (7.stupeň) – Wilsonova linie, zasolení turbíny, růst úsad, havarie lopatek



důlková koroze a praskání lopatek – nečistoty v páře, nízké pH kondenzátu na Wilsonově linii



tvorba nánosů – nečistoty v páře (Si)

zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock&Wilcox

Koroze turbíny



důlková koroze disku turbíny, koroze lopatek –
nízké pH kondenzátu na Wilsonově linii



erozní koroze lopatek –
vysoká rychlost mokré páry, nízké pH kondenzátu

zdroj: Power Corrosion Ltd., Babcock&Wilcox

Vsuvka – Wilsonova linie (oblast)

- Pojmenována po nositeli Nobelovy ceny za fyziku (1927), kterou získal za metodu zviditelnění drah elektricky nabitých částic pomocí kondenzace par (mlžnou komoru)
- Jedná se o oblast spontánní kondenzace par při expanzi v turbíně
- Poloha Wilsonovy linie **závisí i na rychlosti expanze** (podchlazení, přesycení)
- Kromě kondenzace v turbíně a mlžné komory jsou po něm pojmenována i kondenzační oblaka po (jaderné) explozi



Zdroj obrázku: Wikimedia Commons, Autor: US DoD



Zdroj obrázku: Wikimedia Commons, Autor: AB Lagrelus & Westphal

Charles Thomas Rees Wilson
(1869-1959)

Koroze kondenzátoru

5 - chladicí okruh – sekvestrace, biologické oživení, mikrobiální koroze, koroze pod nánosy, koroze CuZn trubek ze strany kondenzátu (NH_3)

6 - teplotenský okruh – větve vratného kondenzátu – koroze kyslíkem, ochrana filmotvornými aminy



koroze trubkovnice, nánosy, bio-úsady

koroze pod úsadami – tvorba článků s
diferenční aerací

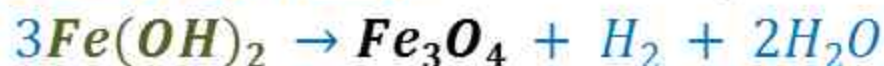
náprava – kondicionace biocidy, korozními inhibitory a
sekvestračně-dispergačními prostředky

Vsuvka – oxidy železa

- Cíleně vytvořené oxidické vrstvy na oceli **nejsou „rez“ !!!**
 - „rez“ je směs hydratovaných oxidů a oxidů-hydroxidů Fe(III) odvozených např. od:
 - $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematit)
 - $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ (Goethit)
- V **odplyněné** demineralizované vodě vzniká **magnetit** – Fe_3O_4



Shikorrova reakce – sumární zápis



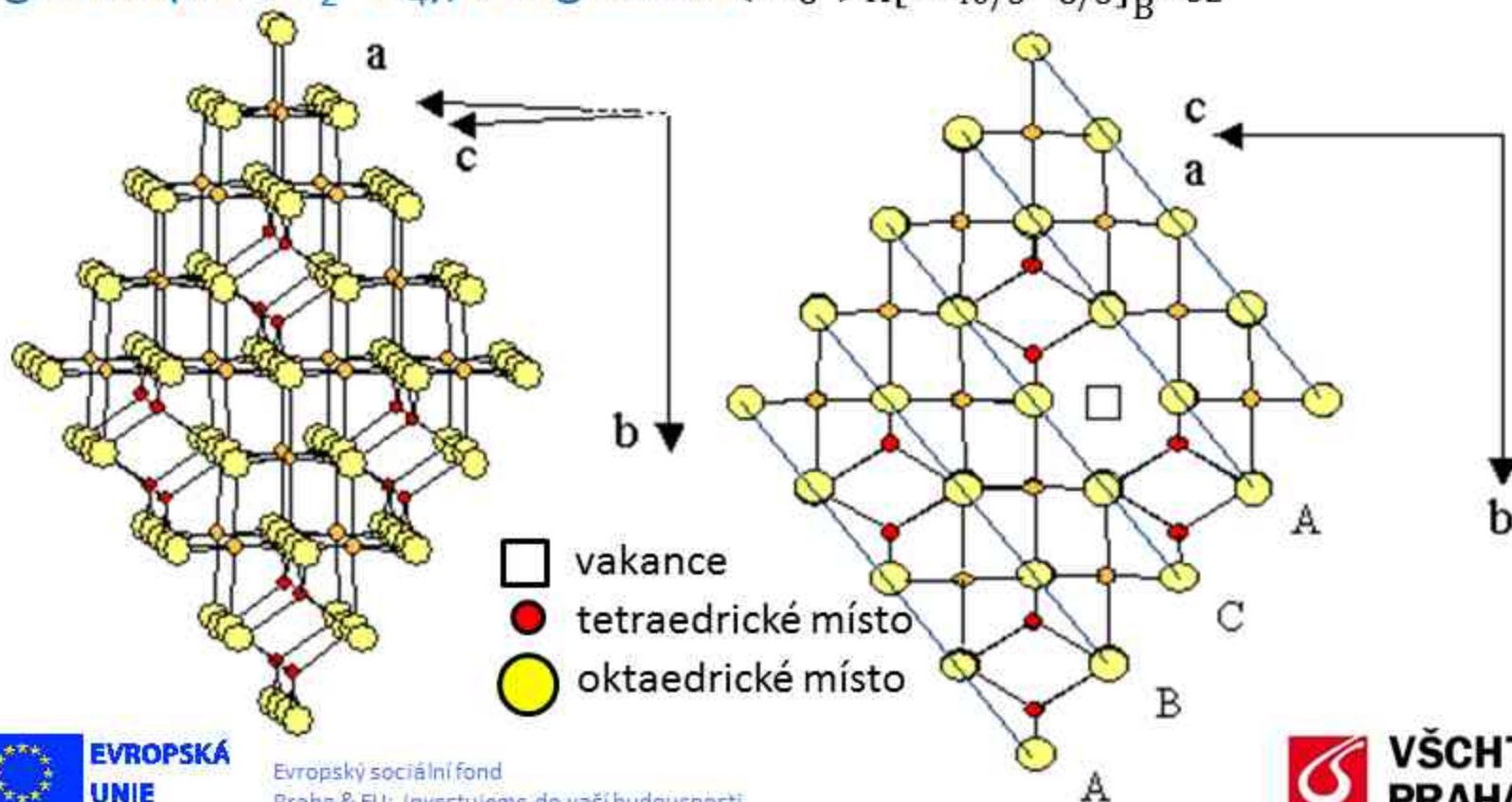
- pozn. hydroxid železnatý se snadno oxiduje rozpuštěným vzdušným kyslíkem, podobně jako hydroxid manganatý (u kterého se toho využívá ke stanovení rozpuštěného O_2), a proto ho většinou můžeme pozorovat jen jako tmavě zelenou sraženinu
- Pokud cíleně **dávujeme kyslík** (tzv. oxoproces) vzniká oxidací magnetitu **maghemit** – $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Zdroj obrázků Wikimedia Commons,
Autoři: Luis Miguel Bugallo Sánchez, Rob Lavinsky a Ra'ike



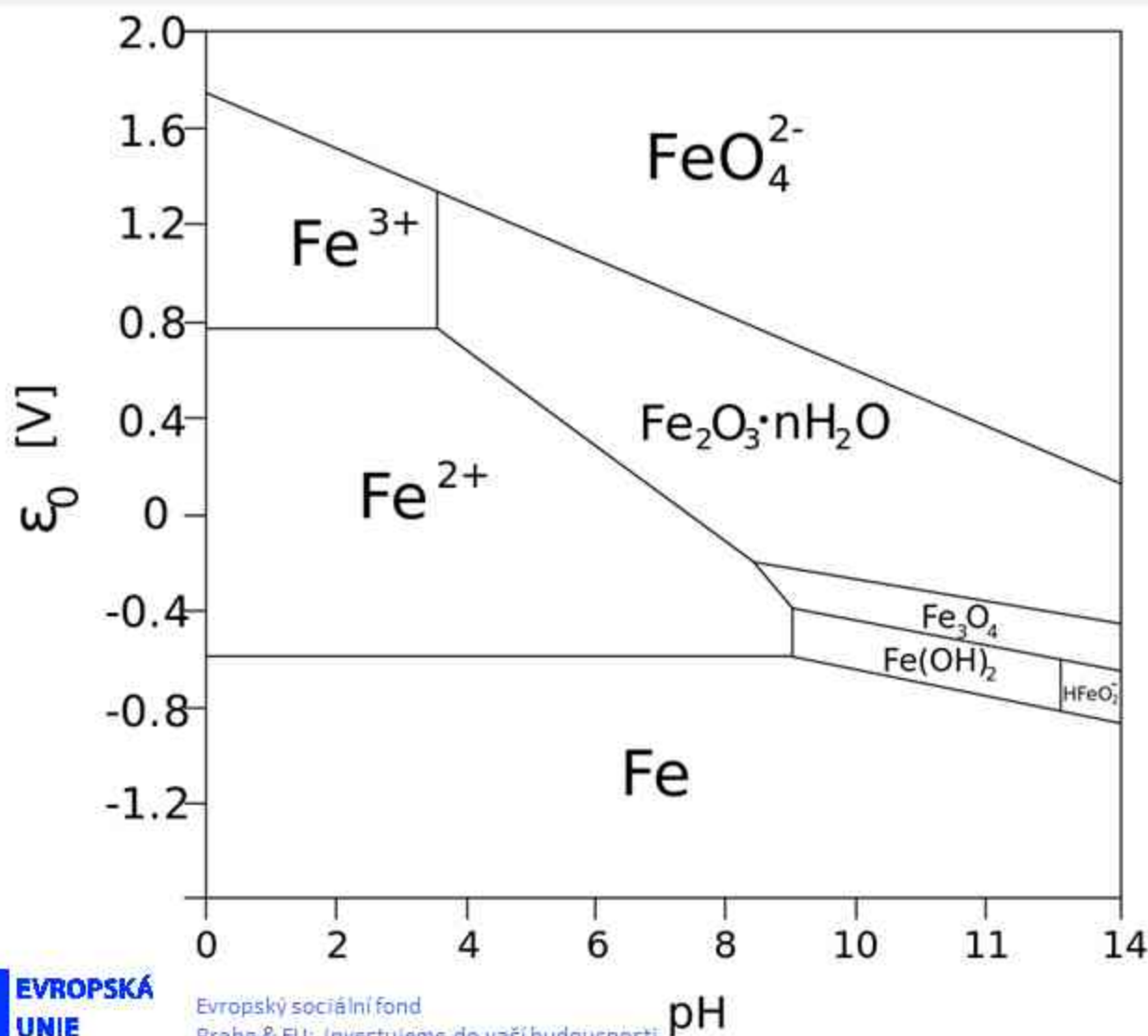
Struktura magnetitu a maghemitu

- Kubická soustava
- Spinelová struktura ($A^{II}B_2^{III}O_4$)
- Magnetit ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$), Maghemit ($Fe^{III})_A[Fe_{40/3}^{III}\square_{8/3}]_BO_{32}$



Zdroj obrázku: Wikimedia Commons, Autor: Maghémite
Struktura maghemitu dle: R. M. Cornell and Udo
Schwertmann: The iron oxides structure, properties,
reactions, occurrences, and uses, pp 32. Wiley-VCH, 2003

Purbaixův diagram Fe



Zdroj obrázku: Wikimedia Commons, Autor: Andel Früh

Ochrana proti korozi

- Volbou materiálu
- Povlaky
- Konstrukčními úpravami
- Elektrochemická ochrana (anodická, katodická)
- Úpravou prostředí

Ochrana proti korozi

Odstranění složek prostředí stimulujících korozi

- agresivní složka není v prostředí technologicky nutná
- odstranění je technologicky uskutečnitelné
- odstranění je ekonomické

Agresivní složky prostředí:

Agresivní plyny - O_2 , CO_2 - ve vodných prostředích
Hydroxoniové ionty (nízké pH), chloridy, pevné částice

Optimalizace hydraulických podmínek

- stagnace
- eroze

Působení O_2

Anodická reakce:



Katodická reakce:



Kyslík jako **depolarizátor**

Rychlost depolarizace je difuzně řízena

nebezpečí kyslíkové koroze:

- články s diferenční aerací
- vznik lokálních anod a katod,
- velmi intenzivní lokální koroze

Odstranění O₂

metody odstranění:

1. fyzikální
 - termické odplynění (nejčastější)
 - vakuové odplynění
 - stripování parou nebo inertním plynem (dusík, argon)
 - ultrazvuk
 - membránové odplynění (hydrofobní membrány)
2. chemické
 - redox reakce s vhodným činidlem

Fyzikální metody odplynění

Princip:

Henryho zákon: $c_i = k_{Hi} \cdot p_i$

Daltonův zákon: $p_c = \sum (p_{H_2O} + p_i + p_{i+1} + \dots)$

Amagatův zákon: $v_c = \sum (v_{H_2O} + v_i + v_{i+1} + \dots)$

snížení parciálního tlaku p_i vede ke snížení koncentrace plynu v roztoku

vakuové odplynění - klesne p_c , je zachován tlak vodní páry

termické odplynění - je zachován celkový tlak, vzroste tlak vodní páry

stripování - roste tlak inertní složky nebo vodní páry

Koncentrace plynu v kapalině po odplynění:

$$c_1 = c_0 / (1 + \beta \delta)$$

c_0 ... konc plynu před odplyněním β ... poměr hmotnosti páry a kapaliny

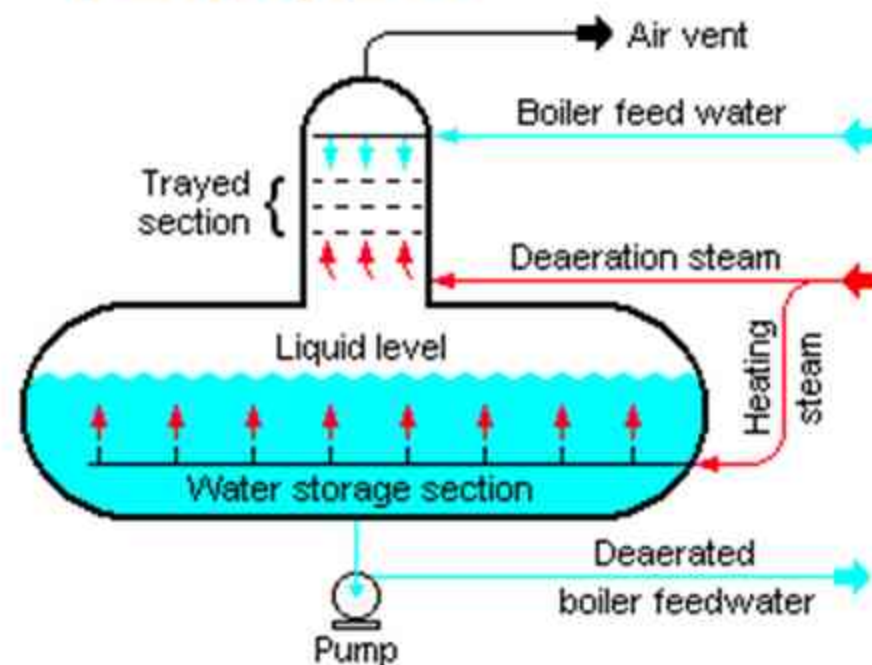
$\delta = [c_i]_g / [c_i]_l$... rozdělovací koeficient daného plynu

$$\delta_{O_2} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ při } 60^\circ\text{C}$$

$$\delta_{CO_2} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ při } 60^\circ\text{C}$$

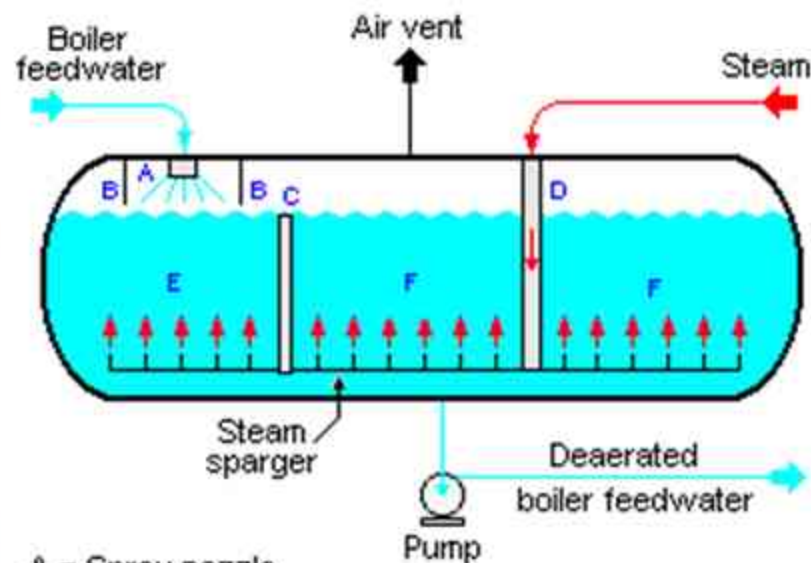
Termické odplynění

patrový odplyňovač



- Internal steam distributor piping
- Internal perforated pipe (water distributor)
- Perforated trays
- Low pressure steam
- Boiler feedwater

sprchový odplyňovač



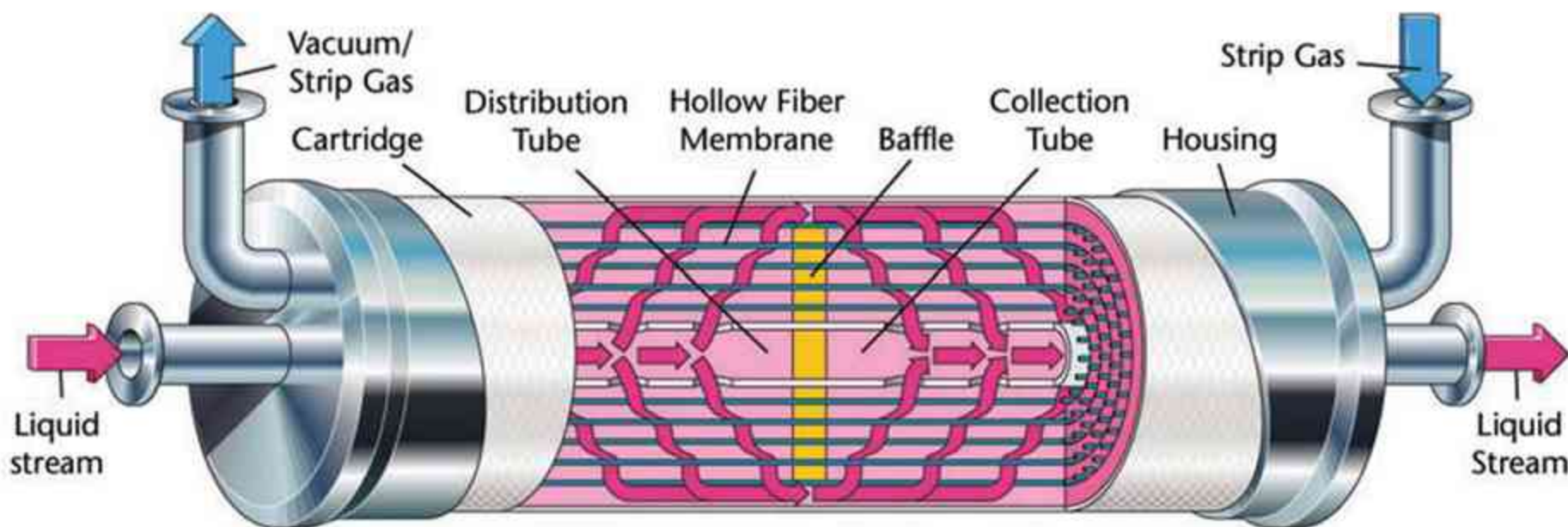
- A = Spray nozzle
- B = Spray nozzle shroud
- C = Baffle
- D = Steam supply pipe
- E = Preheating section
- F = Deaeration section

Zdroj obrázku: Wikimedia Commons,
Autor: Mbeychok

Membránové odplynění

Schéma membránového modulu Liqui-Cell®

Účinnost 80% $\Rightarrow$ snížení nákladů na chemikálie



Zdroj: F. Wiesler, Membrane contactors reduce chemical use and blowdowns, *Water and Wastewater International*, 10/2003
dostupné online: <http://www.liquicel.com/uploads/documents/Deoxygenation of water.pdf>

Chemické metody odstranění O₂

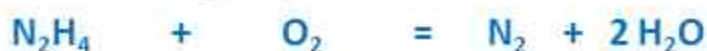
2. chemické odplynění – reakce chemickým činidlem (oxygen scavenger)

Siřičitan



(stechiometrický přebytek 8mg/l Na₂SO₃ na 1mg/l O₂ + 100μg/l CoCl₂)

Aktivovaný* hydrazin



(teplota nad 300°C nebo aktivovaný hydrazin - levoxin)

Nevýhody hydrazinu: vysoce toxický (LD₅₀=82 mg/kg u krys)



V praxi – často kombinace obou způsobů – fyzikální + chemický
v nízkotlakých energ. okruzích (do 6MPa) na 0,5 mg/l (lze siřičitanem)
ve vysokotlakých energ. okruzích na 0,01 mg/l (hydrazinem)

*Aktivace např:

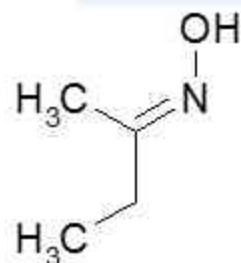
Co(OH)₂ + aminokorboxylové kyseliny + chinon – US Patent 4079018 A

Pyrazolidon nebo aminofenol – US Patent 3728281

2-amino-4-nitrophenol nebo 2-acetamino-4-nitrophenol – US Patent 4519997A

Zdroj GHS symbolů: Wikimedia Commons,
Autor: Torsten Henning, Přiřazení symbolů
produktových listů Sigma-Aldrich

Chemické metody odstranění O₂

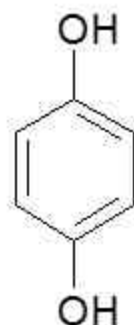


nové prostředky:

metyletylketoxim (2-butanon oxim) (MEKOR™):



dávkování: 5,4:1



hydrochinon, redukuje kyslík až na 1-2ppb:



6.9 :1 užívá se jako katalyzátor ostatních prostředků



diethylhydroxylamin (DEHA)

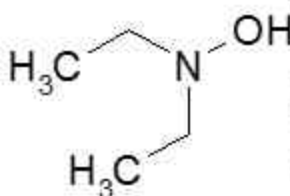


těkavý-přechází do páry, **nízká toxicita** (LD₅₀=2,2 g/kg u krys),
rychle reaguje i za pokojové teploty (z 9ppm O₂ na 1ppm za 30 min při 20°C)
částečný teplotní rozklad na diethylamin a etylmethylamin



teor: 1,24 :1 , prakticky 3 : 1 DEHA k O₂

nevýhoda: tvorba kyseliny octové

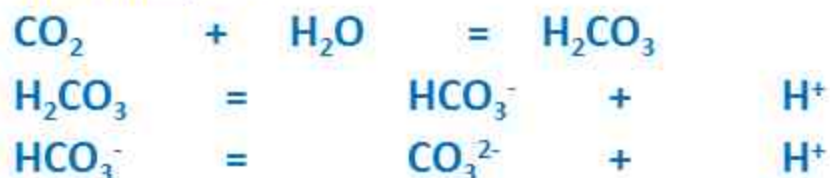


Zdroj GHS symbolů: Wikimedia Commons,
Autor: Torsten Henning, Přiřazení symbolů
produktových listů Sigma-Aldrich

Působení CO₂

Vliv CO₂ na korozi:

snižování pH:



pokles pH, koroze s vodíkovou depolarizací

přímá koroze oxidem uhličitým:



za přítomnosti kyslíku – regenerace CO₂:



Odstranění CO₂ popsáno v přednášce věnované úpravě vody - DEKARBONIZACE

Alkalizace

Koroze s vodíkovou depolarizací:



Koroze s kyslíkovou depolarizací:



Alkalizace:

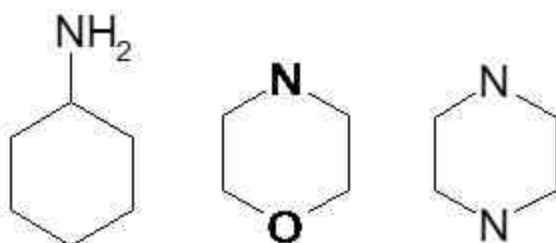
- omezení až zastavení koroze s vodíkovou depolarizací pH 7-8
- výrazné omezení koroze s kyslíkovou depolarizací při pH 9,5-10
- alkalizace na pH 10 zaručuje přechod agresivního CO_2 na neagresivní uhličitán, pod pH 10 převažuje hydrogenuhličitán

Alkalizační prostředky

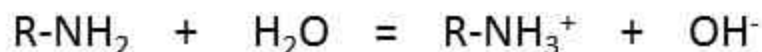
alkalizační prostředky:

- netěkavé (pevné):** NaOH - u parovodních systémů lze užít jen do 3.9 MPa

Na_3PO_4 (též změkčení vod s „tvrdostí“ do 1,75 mol.l⁻¹) p < 6.5 MPa



- těkavé:** NH₃, cyklohexylamin, morfolin, piperidin, N₂H₄ - přechází do páry a chrání i parní část zařízení



Alkalizace amoniakem a aminy

důležité parametry:

konstanta bazicity : $pK_b = -\log K_b$

amoniak: 4,75 diethylamin: 3,02

morfolin: 3,2

anilin: 9,37 (neužívá se k alkalizaci)

rozdělovací koeficient: d

amoniak: 10,0

diethylaminoetanol: 1,7

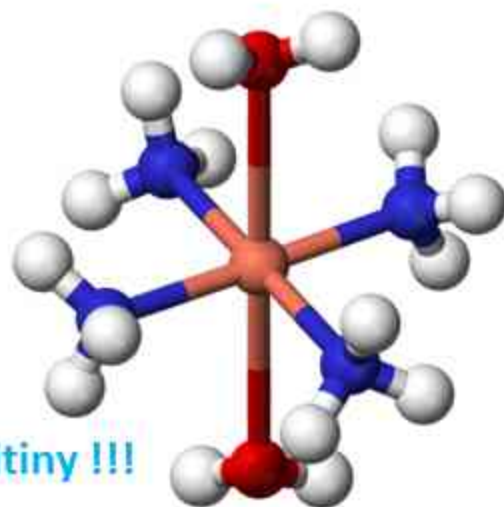
morfolin: 0,7

tepelná stabilita

chem. reaktivita: amoniak je silně korozivní na Cu a její slitiny !!!

$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]}$$

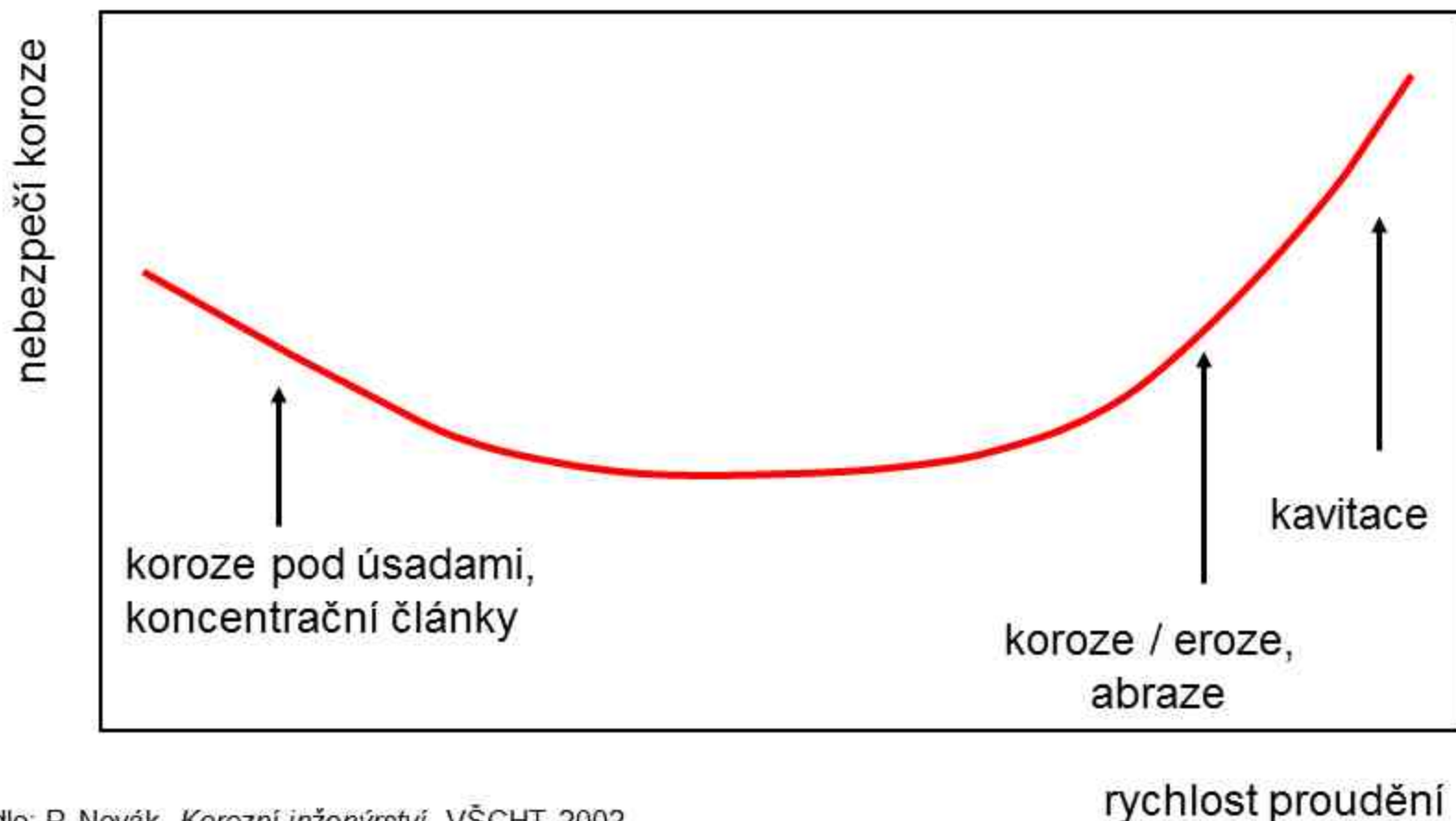
$$d = \frac{[R-NH_2]_g}{[R-NH_2]_l}$$



Zdroj obrázku: Wikimedia Commons,
Autor: Ben Mills a Jynto

Vliv rychlosti proudění

charakter kovu a parametry prostředí jsou rozhodující pro optimální rychlost proudění



obr. podle: P. Novák, *Korozní inženýrství*, VŠCHT, 2002

Inhibice koroze

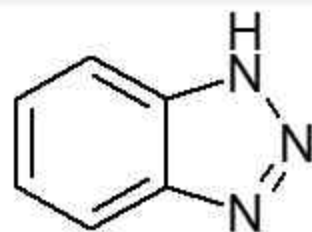
Inhibice koroze: děj vedoucí ke snížení rychlosti korozního procesu a spočívající v použití látek, přidávaných přímo do korozního prostředí a majících schopnost brzdit korozní rychlost již v nízkých koncentracích.

Dělení inhibitorů: řada možností –

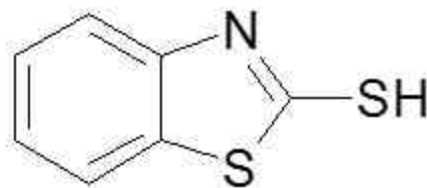
1. podle **typu sloučeniny** : anorganické, organické
2. podle **ovlivnění koroze**: katodické, anodické, smíšené
3. podle **reaktivity**: oxidující, neoxidující
4. podle způsobu **reakce s povrchem**: adsorpční, filmotvorné, pasivační
5. podle způsobu **aplikace**: kontaktní, výparné atd.
6. podle **oblasti aplikace**: pro moření, chladicí okruhy, těžbu živců atd.

Příklady inhibitorů koroze

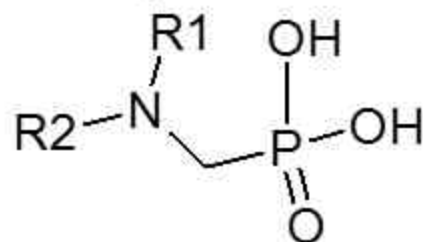
- **do chladících okruhů:** směsi benzotriazolů, tolyltriazolů, kondenzované polyalkylenpolyaminy, křemičitany + **aminometyl-fosfonáty**, aminoamidy mastných kyselin, fosfáty + Zn^{2+}
- **do energetických oběhů:** hydrazin, filmotvorné aminy (ODA, dodecylamin - Helamin), alkalizační aminy (morfolin, cyklohexylamin), fosfáty
- **do směsí glykol/voda:** fosfáty, tetraboritany, metaboritany, molybdenany, **merkaptobenzthiazol**, kyselina sebaková (C10)
- **pro dočasnou ochranu:** aditivované oleje, vosky (lanolin), vazelíny, emulze



1,2,3-benzotriazol



2-merkaptobenzothiazol



dialkyl aminomethyl-fosfonová kyselina

Aplikace inhibitorů

Rozhodující hlediska:

1. Aplikovatelnost z hlediska **ekologie**

- nevhodnost chromanů
- dusitanů ??
 - dusitan sodný (E250) je i v některých bio uzeninách

2. Cena a dostupnost

3. Účinnost

4. Bezpečnost použití

- z hlediska obsluhy
- z hlediska technologie



Chroman sodný



Dusitan sodný

