

Invloed van ketelslib bij het ontstaan van on-load corrosie door zuur in verdamper

Elektrotechniek Vol 55, No. 5, p 317-324

ing. B. Steentjes en ir. W. M. M. Huijbregts.

*) H.T.S., Amsterdam **) N.V. KEMA, Arnhem

SUMMARY

Corrosion problems in evaporators of steam cycli and the influence of iron oxide as well as of copper particles on this corrosion is discussed. Experience and research in an experimental boiler under normal service conditions had learned that on load-corrosion particularly is related with sludge in the boiler water.

1. INLEIDING

Corrosie in verdamper wordt door verschillende factoren bepaald. Zo speelt naast de waterkwaliteit, de samenstelling van het staal en het type warmteoverdrachtsproces, ook de aanwezigheid van ketelslib, vaak bevattende losse ijzeroxide - en koperdeeltjes, een belangrijke rol. Bedrijfservaring en onderzoek in een experimentele ketelinstallatie, waarin corrosieproeven onder bedrijfsomstandigheden werden uitgevoerd (1,2), leerden, dat ernstige corrosie onder normale thermohydraulische condities alleen optreedt wanneer het water met ketelslib is verontreinigd. Het ketelslib zet zich af op pijppoppervlakken, waardoor de stroming en de warmteoverdrachtsprocessen aan de pijp wand in sterke mate kunnen worden beïnvloed. In deze losse poreuze afzettinglagen kunnen zich vaste warmte-isolerende zouten afzetten en corrosieve opgeloste zouten, zuren of basen kunnen zich concentreren. Corrosie van de pijp wand treedt dan gemakkelijk op.

Uiteraard speelt ook de corrosieweerstand van het pijpmateriaal een belangrijke rol. Zo werd vastgesteld dat geringe toevoegingen van de legeringelementen mangaan, silicium, chroom en molybdeen aan eenvoudige ketelstaal kwaliteiten de weerstand tegen zure verdampcorrosie in belangrijke mate verhogen. (3)

De corrosiviteit van het koelwater, dat bij condensor lekkages het ketelwater verontreinigt, is een zeer belangrijke factor bij de initiatie van corrosie. In zeewatergekoelde centrales dient dus extra aandacht te worden geschonken aan de materiaalkeuze en aan de constructie van de condenser, voorts aan de staalkwaliteit van de verdamper. De corrosiviteit van het binnenlekkende zeewater is een gevolg van de hydrolyse van het magnesiumchloride bij hoge temperatuur. Bij deze hydrolyse ontstaat magnesiumhydroxide en zoutzuur volgens de reactie:



Het $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zet zich in vaste vorm af op de pijp wand en werkt daardoor warmte-isolerend. Het vrijgekomen zoutzuur tast het onderliggende staal aan, waarbij magnetiet en ferrochloride ontstaan. De corrosiesnelheid wordt dan in hoge mate bepaald door de concentratie van zoutzuur en/of ferrochloride in de oxidekorsten op het oxyde-metaal grensvlak.

In het complexe verschijnsel van de verdampcorrosie is het van belang ook na te gaan of het ketelslib, naast de verstoring in de warmteoverdrachtsprocessen aan de pijp wand door afzettingen, ook de corrosie bevordert door bijv. elektrochemische of chemische oorzaken. Hiertoe werden diverse onderzoeken gestart in verschillende typen autoclaven.

2. EXPERIMENTEN

Het onderzoek werd begonnen met een studie inzake de invloed van het metallische koper. (Hoge kopergehalten in het ketelslib komen voor in geval koperhoudende voorwarmers in de ketel zijn geïnstalleerd.) Tijdens het onderzoek bleek dat het effect van koper niet was los te koppelen van de invloed van ijzeroxiden, zodat beide invloeden werden nagegaan. In deze studie werd gebruik gemaakt van de volgende 4 methoden:

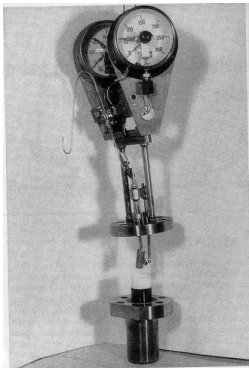
- elektrochemische metingen in autoclaven;

- duurproeven in autoclaven, gevuld met zeewater en ketelslib van verschillende samenstellingen;
- duurproeven in autoclaven, waarin het staalmonster werd blootgesteld aan warmtebelasting;
- duurproeven aan staal in goed galvanisch contact met koper.

2.1. Elektrochemische metingen

2.1.1. Meetapparatuur en meetmethode

In afb. 1 is de autoclaaf weergegeven, waarin de elektrochemische metingen werden verricht. De elektroden zijn in het deksel van de autoclaaf gemonteerd met behulp van teflon afdichtingen. De meet- en de hulpelektrode zijn gemonteerd aan een roestvaststalen staaf die bedekt is met teflon kous. De hulpelektrode bestaat uit een platina plaat met een oppervlak van 20 cm^2 . De cilindervormige meetelektrode heeft een oppervlak van 1 cm^2 . Er wordt een externe referentie-elektrode gebruikt, een Hg/HgCl_2 -elektrode, die d.m.v. een capillair in verbinding staat met de vloeistof in de autoclaaf. Het einde van het capillair is zodanig dichtgeknepen dat een vloeistofstroom van 5 ml per dag optreedt. In de autoclaaf is een teflon beker geplaatst, die met de testoplossing wordt gevuld. De teflonbeker past zeer nauw in een tweede roestvaststalen beker, dit om vervorming van het teflon bij de bedrijfstemperatuur tegen te gaan.

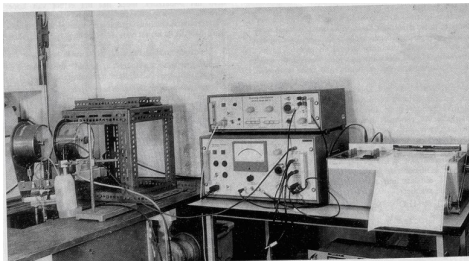


Afb. 1 De autoclaaf gebruikt bij de elektrochemische metingen

De autoclaafpot wordt in een oven geplaatst. De druk in de autoclaaf wordt nu geregeld met een manometer, die is geschakeld op de verwarming van de autoclaaf. Bij een druktoename wordt de warmtetoevoer verminderd. Alle elektrochemische metingen zijn uitgevoerd bij een druk van 40 ± 2 bar en een temperatuur van $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bij het opwarmen van de autoclaaf wordt de rustpotentiaal van het monster t.o.v. de referentie-elektrode geregistreerd. Wanneer na ca. 1,5 uur de bedrijfsdruk is bereikt, wordt een polarisatiecurve gemeten vanaf de rustpotentiaal in kathodische richting. Na deze meting wordt gedurende 1 uur de rustpotentiaal gemeten waarop vervolgens de anodische meting wordt uitgevoerd. Voor de snelheid, waarmee de potentiaal wordt gewijzigd, is 10 mV/min gekozen.

In afb. 2 is de meetapparatuur gegeven. Bij de metingen werd gebruik gemaakt van een Wenking potentiostaat en scanningpotentiometer typen 68RF0,5 en SMP72. De monsters staal waren fijn afgedraaid. Voor de meting werden de monsters gebeitst en goed gespoeld.



Afb. 2 De meetopstelling voor elektrochemische metingen

2.1.2. Metingen

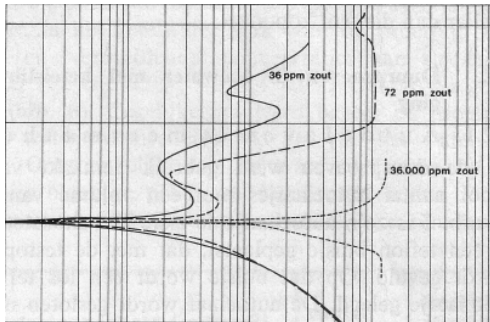
De rustpotentialen bij het begin van de meting, direct na het bereiken van de druk, en na de kathodische en anodische polarisatiemeting waren niet reproduceerbaar. In tabel 1 zijn alle rustpotentialen (vnl. neg. potentialen) van de metingen verzameld. Hieruit blijkt dat de rustpotentialen niet reproduceerbaar zijn. In de afb. 3 en 4 zijn de polarisatiecurven gegeven, waarvan de vorm wel goed reproduceerbaar bleek te zijn. De non-reproduceerbaarheid van de rustpotentiaal komt in de afb. 3 en 4 niet tot uiting, omdat op de verticale as de overspanning t.o.v. de rustpotentiaal is uitgezet. (De constructie van het systeem van referentie-elektrode met het capillair moet als de oorzaak worden beschouwd voor de non-reproduceerbaarheid in de absolute potentiaalmeting.)

TABEL 1 Overzicht van de elektrochemische metingen in verdund zeewater

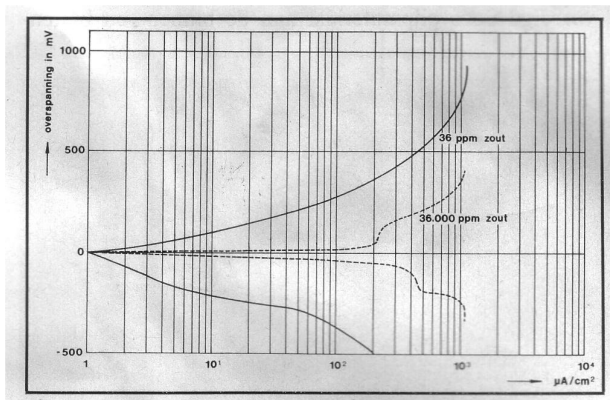
Datum proef	Zeewater-zouten (ppm)	Monster	Mengpotentiaal aan het begin van de kathodische meting [mV]	Mengpotentiaal aan het begin van de anodische meting [mV]	Mengpotentiaal na een proefduur van 15 uur [mV]	pH voor de proef	pH na de proef
27-8-'75	36	chemisch zuiver ijzer	-375	-360	-250	5,8	6,6
28-8-'75	36	chemisch zuiver ijzer	-320	-285	-250	5,8	5,4
20-8-'75	36	koper	-130	-115	90	5,8	6,1
29-8-'75	36	koper	-160	-175	80	5,8	6,1
2-9-'75	72	chemisch zuiver ijzer	-340	-325	-250	5,8	5,3
4-9-'75	72	chemisch zuiver ijzer	-275	-250	-125	5,8	6,2

TABEL 2. Overzicht van de elektrochemische metingen in zeewater; temperatuur 250 °C; druk 40 bar

Datum proef	Monster	Mengpotentiaal aan het begin van de kathodische meting [mV]	Mengpotentiaal aan het begin van de anodische meting [mV]	Mengpotentiaal na een proefduur van 15 uur [mV]	pH voor de proef	pH na de proef
24-9-'75	chemisch zuiver ijzer	-300	-210	-100	7,7	4,0
1-10-'75	chemisch zuiver ijzer	20	40	40	7,7	6,8
3-10-'75	chemisch zuiver ijzer	-220	-150	-160	7,7	6,7
29-10-'75	chemisch zuiver ijzer	-480	-500	-250	7,7	5,8
23-9-	koper	-360	-190	-45	7,7	5,7
30-10-	koper	-480	-500	-210	7,7	6,1



Afb. 3 Polarisatiecurven gemeten aan zuiver ijzer in zeewater zoutoplossingen (36, 72 en 36000 ppm) bij 250 °C en 40 bar



Afb. 4 Polarisatiecurven gemeten aan koper in zeewaterzoutoplossing (36 en 36000 ppm) bij 250 °C en 40 bar.

In verdunde zeewatermilieus werd aan ijzer een passiveringsmaximum gemeten bij een overspanning van ca. 100 mV. In onverdund zeewater is dit maximum niet aanwezig. De helling bij de rustpotentiaal neemt sterk toe met toenemende zoutconcentratie.

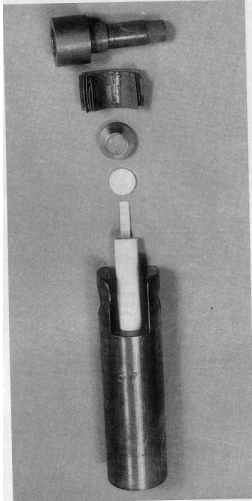
Bij de metingen aan koper worden geen maxima in de stroomcurve gevonden, hetgeen erop wijst dat op koper in dit milieu in ieder geval niet binnen korte tijd passiverende oxidelagen worden gevormd. Opvallend is wel dat aan ijzer en koper een grensstroom wordt gemeten bij hogere overspanningen. Deze grensstromen kunnen een gevolg zijn van diffusiebepalende processen. Het is niet duidelijk welke aanwezige stoffen hierbij een rol spelen. Dit verschijnsel is niet verder onderzocht.

Daar een absolute meting van de rustpotentiaal niet mogelijk was met onze apparatuur, werden in een aparte proef in een en dezelfde autoclaaf tegelijkertijd de rustpotentiaal gemeten aan een koperen en aan een ijzeren meetelektrode. Het potentiaalverschil bedroeg bij het begin van de expositie 60 mV, maar na een expositietijd van 93 uur nog slechts 10 mV. Als gevolg van de oxidevorming steeg de potentiaal van ijzer sneller dan die van koper.

2.2. Duurproeven in zeewater met ketelslib toevoeging

2.2.1. Autoclaven en meetmethoden

Bij de duurproeven wordt gebruik gemaakt van een groot aantal autoclaafjes met een volume van 5 ml. In afb. 5 is zo'n autoclaafje te zien. Het monster wordt in een teflon buisje geplaatst, dat met de testoplossing wordt gevuld. Op dat buisje wordt een los teflon afdekplaatje gelegd. De autoclaaf wordt gesloten met een klepje, dat met behulp van een excentriek op de zitting van de autoclaaf wordt gedrukt.



Afb. 5 Autoclaaf met toebehoren zoals ze bij de corrosie-expositie proeven worden gebruikt

De monsters bestaan uit koolstofstalen plaatjes met de afmetingen: 10x5x0,15 mm. De plaatjes zijn vervaardigd door pijpmateriaal aan de binnen- en buitenzijde op maat af te draaien. Voor de expositie werden de monsters ontvet, gebeitst en goed gespoeld, waarna ze werden gewogen. Na de expositie gedurende drie dagen in de verschillende milieus werden de plaatjes opnieuw gebeitst, zondig ont koperd en dan weer gewogen. Het gewichtsverlies wordt omgerekend per cm^2 oppervlakte van het staalmonster. De corrosieproeven werden uitgevoerd in synthetisch zeewater. De totale zoutconcentratie was 36 gram/liter. De concentratie van de toegevoegde suspensies wordt eveneens 36 g/l gekozen. In tabel 3 zijn de verschillende expositieproeven samengevat.

TABEL 3 Overzicht van de uitgevoerde duurproeven in zeewater aan St.35.8.

Proef no.	Temp. °C	Monster	Toevoegingen	Concentratie in g/l
1	250	Gebeitst	geen	
1.1			Cu	36
1.2			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	18+18
1.3			Fe_2O_3	36
1.4			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}$	15+15+6
1.5			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuO}$	15+15+6
1.6			CuO	36
2			250	Gebeitst
2.1	Cu	36		
2.2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	18+18		
2.3	Fe_2O_3	36		
2.4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}$	15+15+6		
2.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuO}$	15+15+6		
2.6	CuO	36		
3	310	Vorgeoxideerd in 0.01 m NaOH bij 250 °C, 40 bar, gedurende 3 dagen.		
3.2			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	18+18
3.5			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuO}$	15+15+6
3.6			CuO	36

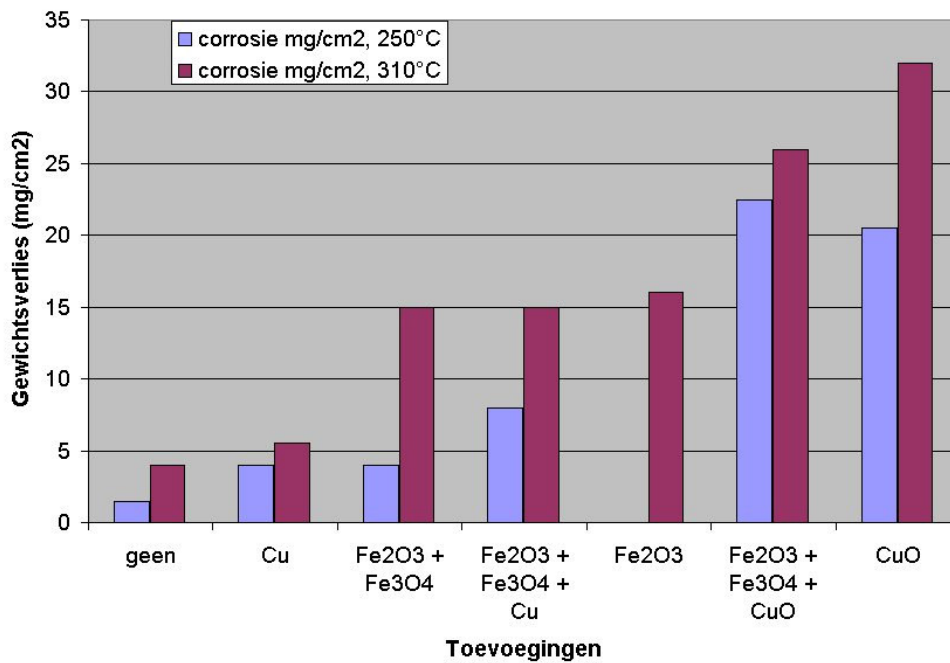
De verhoudingen in de toegevoegde suspensiehoeveelheden zijn gekozen op grond van bedrijfservaringen. In verdampers, die sterk zijn gecorrodeerd, blijken de pijpen vaak te zijn bedekt met een poreuze laag van een mengsel van ijzeroxiden en metallisch koper in de hier gekozen verhoudingen. Bij eerdere experimenten in de proefketel installatie waren deze verhoudingen zo

vastgelegd, zodat hier bij dit autoclaven onderzoek niet van wordt afgeweken. Het CuO werd toegevoegd, omdat het koper als koperion, een of tweewaardig of als koperoxide deeltjes met het voedingwater in de ketel kan worden aangevoerd, als gevolg van corrosie of erosiecorrosie van koperhoudende voorwarmers en condensors.

De condities in de experimenten 1 en 2 (tabel 3) waren gelijk en steeds werden 7 a 10 autoclaven ingezet (uitgezonderd experiment 2.3.). In experiment 3 zijn slechts 2 a 4 monsters geëxposeerd in de verschillende milieus. De gemiddelde waarden en het aantal waarnemingen met de standaardafwijkingen zijn in onderstaande tabellen en afbeeldingen 6 en 7 samengevat.

Metingen behorende bij onderstaande Afb. 6

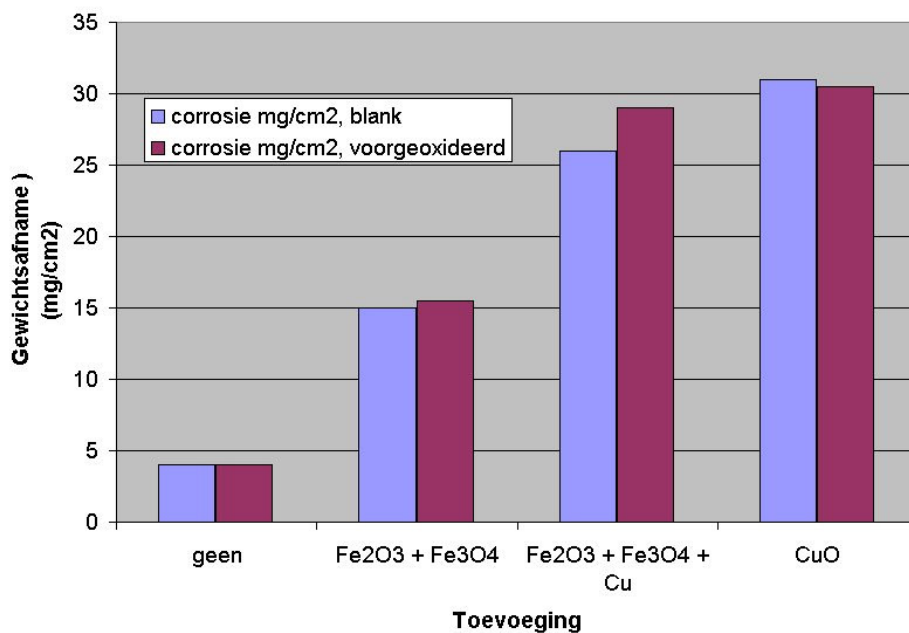
Toevoegingen	Corrosie mg/cm ² , blank	Standaard afwijking	Aantal	Corrosie mg/cm ² , voorgeoxideerd	Standaard afwijking	Aantal
geen	4	0.2	10	4	0.6	3
Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄	15	0.7	9	15.5	1.4	4
Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ + Cu	26	1.2	9	29	7.8	4
CuO	31	5.3	9	30.5	1.6	4



Afb. 6 Resultaten van de corrosieproeven met staal St. 35.8 in zeewater met diverse toevoegingen, proefduur 3 dagen.

Metingen behorende bij onderstaande Afb. 7.

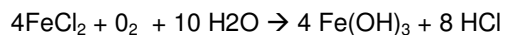
Toevoegingen	Corrosie mg/cm ² , 250 °C	Standaard afwijking	Aantal	Corrosie mg/cm ² , 310 °C	Standaard afwijking	Aantal
geen	1.5	0.2	8	4	0.2	10
Cu	4	0.7	8	5.5	1.3	10
Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄	4	0.2	7	15	0.7	9
Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ + Cu	8	1.8	8	15	0.6	9
Fe ₂ O ₃		0	0	16	2.4	4
Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ + CuO	22.5	2.1	7	26	1.2	9
CuO	20.5	2	7	32	5.3	9



Afb.7 Resultaten van de corrosieproeven met monsters staal St. 35.8, voor geoxideerd in 0.01 mol NaOH ; milieu van de corrosieproef: zeewater met diverse toevoegingen; temp.: 310 °C; druk: 100 bar

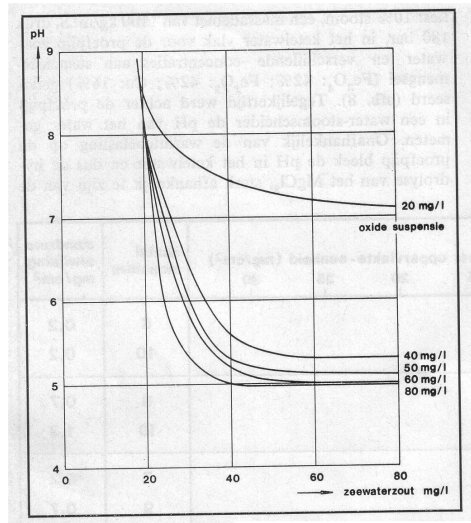
2.2.2. Discussie van de resultaten

De pH-waarden van de oplossingen na de proef waren vaak sterk gedaald. Na openen van de autoclaafjes daalt de pH snel als gevolg van de oxidatie van het gevormde FeCl₂.



De oplossing wordt bij het openstaan van de autoclaaf troebel door het hydroxide neerslag. Het was niet mogelijk om deze pH-waarden na de proef reproduceerbaar te meten. In een apart experiment werd zeewater met ijzeroxide in de ene autoclaaf en koperoxide in de andere autoclaaf bij 310 °C geëxposeerd. De pH van de oplossing voor de proef bedroeg ca. 7,8. Na afkoelen en openen van de autoclaafjes werd direct de pH gemeten, resp. 3,4 en 5,3. Een duidelijke pH-daling werd dus vastgesteld. Dit effect werd al eerder bij het onderzoek m.b.v. de proefketel installatie geconstateerd. (1)

Daarbij werd onder de bedrijfscondities: 10% stoom, een massadebiet van 1100 kg/m².S, druk 180 bar, in het ketelwater vlak voor de proefpijp zeewater en verschillende concentraties aan suspensiemengsel (Fe₃O₄: 42%; Fe₂O₃: 42%; Cu: 16%) gedoseerd (afb. 8).



Afb. 8 Invloed van suspensie op de zuurvorming in met zeewaterzout verontreinigd ketelwater; massadebiet 1100 kg/m².s; stoomkwaliteit 0,1; druk 180 bar

Tegelijkertijd werd achter de proefpijp in een water-stoomscheider de pH van het water gemeten. Onafhankelijk van de warmtebelasting op de proefpijp bleek de pH in het ketelwater en dus de hydrolyse van het MgCl₂, sterk afhankelijk te zijn van de hoeveelheid gedoseerde suspensie. De verlaging van de pH heeft dan ook duidelijk invloed op de corrosie-snelheid. Een direct lineaire relatie tussen de corrosie-snelheid en de pH - gemeten in de autoclaaf, nadat deze is afgekoeld - kan echter moeilijk worden vastgesteld.

Zoals uit afb. 6 blijkt heeft vooral het CuO een sterk corroderende invloed. Juist bij hiet openen van deze autoclaafjes was duidelijk nog een verhoogde druk, tengevolge van de bij de corrosie ontstane waterstof,

vast te stellen. Het ijzer corrodeert met het gevormde HCl tot o.a. ijzerchloride volgens de reactie: $\text{Fe} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

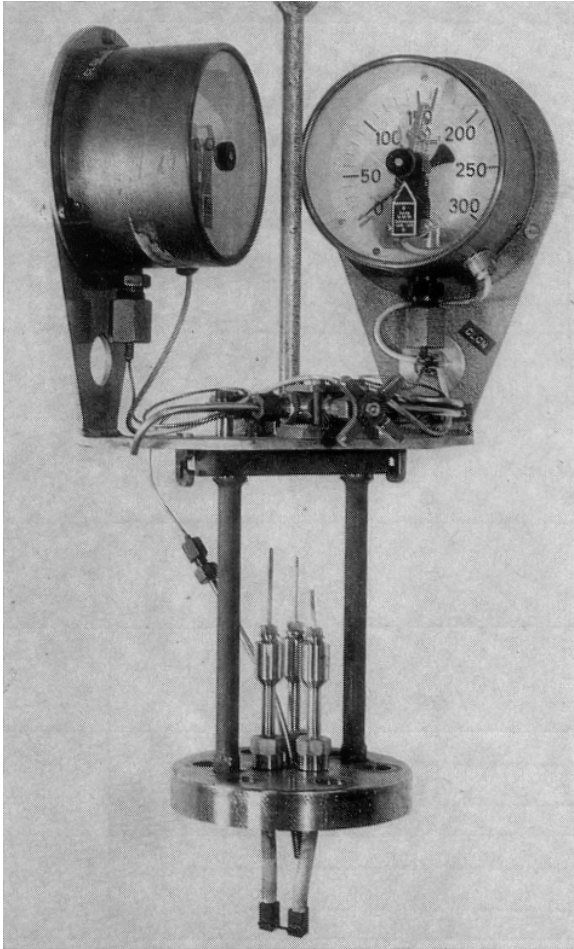
Het metallische koper, daarentegen, heeft onder deze proefomstandigheden geen duidelijk ongunstige invloed. Toevoeging van ijzer oxiden verhoogt de corrosie in hoge mate. Op grond van deze duurproeven zou kunnen worden geconcludeerd dat metallisch koper in de afzettingen van verdampers geen ongunstige invloed heeft op de corrosie. Daar echter deze duurproeven zonder warmtebelasting zijn verricht is deze conclusie nog te voorbarig. Verder onderzoek op dit punt was dan ook noodzakelijk (zie hoofdstuk 2.3.).

Uit afb. 7 blijkt, dat monsters met een goede oxidelaag, gevormd in 0.01 m NaOH, gedurende 3 dagen bij 250 °C en 40 bar, met dezelfde snelheid corrodeerden als de gebeitste monsters, ongeacht de aard van de toegevoegde suspensies. De vooraf aangebrachte oxidelaag biedt dan ook geen bescherming tegen het in onze experimenten gebruikte corrosieve zeewater. De in NaOH ontstane oxidelaag was dun (ca. 2 ,micron) maar zeer egaal en naar we uit ervaring weten nog vrij van scheuren. (4) In verdamperspijpen geven de oxide lagen, te oordelen naar het verbrokkelde uiterlijk ervan bij het microscopisch onderzoek, geen betere bescherming dan de in ons onderzoek in NaOH ontstane oxide lagen. Verwacht mag dus worden, dat in de praktijk de op verdamperspijpen aanwezige oxide laag bij zeewater condensorlekkages geen effectieve bescherming tegen corrosie zal geven.

2.3. Duurproeven onder warmtebelasting

2.3.1. Autoclaven en meetmethoden

In het deksel van een autoclaaf zijn elektrisch geïsoleerd twee 3 mm dikke staven zilver doorgevoerd, waarover een teflon kous is aangebracht (afb. 9).



Afb. 9 Deksel van de autoclaaf. waarmee de experimenten onder warmtebelasting werden uitgevoerd

Aan elk van deze zilveren staven zit een roestvast stalen blok, waarin een dun stalen stripje wordt geklemd. Het staalmonster heeft de afmetingen 74x2,5x0,15 mm en is aan de uiteinden verzilverd, teneinde verzekerd te zijn van een goed elektrisch contact met de roestvaststalen klemblokjes. In de autoclaafpot wordt een roestvaststalen beker met daarin weer een teflon beker geplaatst, die met de meetoplossing is gevuld. Het staalmonster steekt in deze meetoplossing. De oplossing werd niet ontlucht voor de proef. Steeds werd synthetisch zeewater als milieu gekozen. De drukregeling van de autoclaaf is gelijk aan die bij de elektrochemische metingen. Bovendien is in het deksel van de autoclaaf een thermokoppel doorgevoerd, waarmee de temperatuur van het milieu in de autoclaaf kon worden gecontroleerd. De temperatuur bleef binnen 5°C constant tijdens de proeven.

Wanneer de autoclaaf met behulp van de uitwendige verwarming op druk was gebracht, werd via de zilveren staven een wisselstroom van 15 Ampère door het monster gevoerd. De klemspanning werd tijdens de verdere duur van de proef constant gehouden en de stroom werd geregistreerd.

De soortelijke weerstand van staal bij 250°C bedraagt

$$0,13 \times (1 + 250 \times 0,0045) = 0,146 \text{ Ohm mm}^2/\text{m}$$

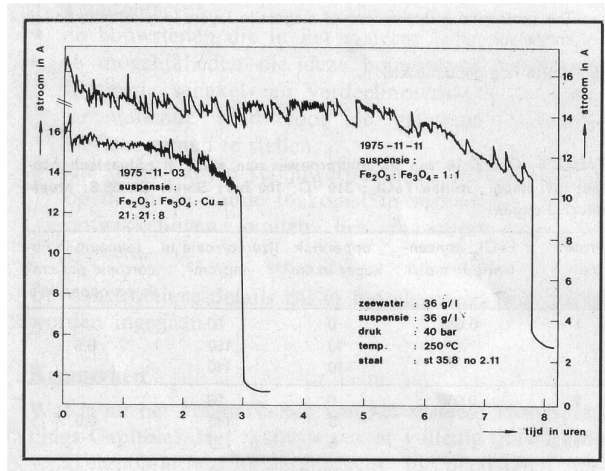
De totale weerstand van het 1,4 cm lange stripje wordt dan:

$$0,014 \times 0,146 / 0,375 = 0,0055 \text{ Ohm}$$

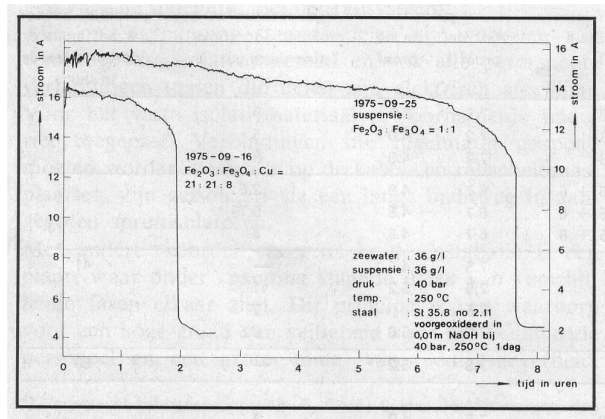
Het oppervlakte van het stripje bedraagt 70 mm², zodat de warmtebelasting bij het begin van de proef kan worden berekend:

$$15^2 \times 5,5 / 0,07 = 17,7 \text{ kW/m}^2$$

Indien het staalmonster begint te corroderen neemt de doorsnede af en de weerstand van het plaatje wordt dus groter. De stroom neemt af en daalt momentaan, wanneer het stripje doorcorrodeert. (afb. 10) De tijd tot breuk is een maat gebleken voor de corrosiviteit van de oplossing en van de corrosieweerstand van het staal. Op deze wijze werd de corrosiviteit van verschillende koelwatersoorten en de invloed van alkaliserende middelen onderzocht. (5)



Afb. 10. Afname van de stroom door het monster, tijdens de corrosieproeven in zeewater: Invloed van suspensie op de corrosie van blank st. 35.8.



Afb. 11 Afname van de stroom door het monster tijdens de corrosieproeven in zeewater: Invloed van de suspensie op de corrosie van steel St. 35.8 dat was voorgeoxideerd.

In tabel 4 zijn de experimenten samengevat met betrekking tot de corrosieve invloed van metallisch koper, hematiet, magnetiet en mengsels van deze stoffen in zeewatermilieu. Er werden ook enige proeven met voorgeoxideerde proefmonsters uitgevoerd. De stripjes werden daartoe ingeklemd en eerst gedurende 1 dag in 0.01 mol NaOH bij 250 °C geoxideerd. In de afb. 10 en 11 zijn enkele karakteristieke stroom-tijd verlopen tijdens deze duurproeven weergegeven.

2.3.2. Discussie van de resultaten

Zoals reeds eerder vermeld (afb. 8 in hoofdstuk 2.2.2.) heeft de aanwezigheid van suspensies een belangrijke invloed op de hydrolyse van het $MgCl_2$ en de zuurvorming. De aanwezige hoeveelheid $MgCl_2$ kan bij volledige hydrolyse een zuurconcentratie leveren van 100 mmol/liter. Volledige hydrolyse treedt echter, te oordelen naar de na de proef gemeten pH-waarden, niet op. Daarbij wordt wel verondersteld dat het eenmaal gevormde magnesiumhydroxide bij het afkoelen van de autoclaaf en de testoplossing niet weer oplost.

Uit de experimenten onder warmtebelasting blijkt echter duidelijk dat toevoeging van magnetiet en hematiet aan het zeewater, een snelle breuk van het monster tot gevolg heeft (tabel 4). Toevoeging van extra koper geeft een nog groter effect. Wanneer alleen metallisch koper wordt gedoseerd is het ongunstige effect van deze stof nog duidelijker.

Ook nu is er geen gunstig effect vast te stellen van een vooroxidatie van de monsters in 0.01 mol. NaOH. De breuktijden voor de drie verschillende proefomstandigheden zijn van dezelfde grootte als bij de experimenten met de gebeitste monsters. Wanneer we de afb. 10 en 11 met elkaar vergelijken, dan blijkt er wel een duidelijk effect te zijn van de van te voren aangebrachte oxidelaag op het stroom-tijd verloop. De stroom blijft rustig dalen tot de breuk optreedt; bij de gebeitste monsters werden steeds sterke stroomfluctuaties geconstateerd, die worden toegeschreven aan een onregelmatig loslaten van stroombellen aan het monsteroppervlak. De gladde in NaOH ontstane oxide huid zou op dit proces een duidelijke invloed kunnen uitoefenen.

TABEL 4. Overzicht van de corrosieproeven met staal St. 35.8 onder warmtebelasting in een autoclaaf bij 40 bar en 250 °C; milieu: synthetisch zeewater

Proef no.	Monster	Suspensie toevoeging		pH waarde		Tijd (uur)	
		Mengsel	Hoeveelheid (g/l)	Voor	Na	Na breuk	
75-11-05	gebeitst	Fe304 + Fe203	18 + 18	7.2	3.9	9	
75-11-06		Fe304 + Fe203	18 + 18	7.2	4.0	5	
75_11-11		Fe304 + Fe203	18 + 18	7.2	4.0	8	
75-11-01		Fe304 + Fe203 + Cu	15 + 15 + 6	6.7	4.8	2.6	
75-10-29		Fe304 + Fe203 + Cu	15 + 15 + 6	6.7	4.8	0.75	
75-10-28		Fe304 + Fe203 + Cu	15 + 15 + 6	6.7	4.8	3	
76-01-20		Cu	6	7.5	4.5		41
76-01-22		Cu	20	7.5	5.2	11	
76-02-02		Cu	28	7.5		2	
75-10-15		Cu	36	7.5	5.6	0.5	
75.09.18	Voor geoxideerd *	geen	0	7.8	5.6	0.5	
75.09.03		Fe304 + Fe 203	18 + 18	7.8	5.2		89
75.09.05		Fe,04 + Fe 203	18 + 18	6.7	4.0	7.5	
75.09.16		Fe304 + Fe203 + Cu	15 + 15 + 6	7.8	4.5	2	

2.4. Duurproeven aan staal in galvanisch contact met metallisch koper

Uit de diverse verrichte onderzoeken is gebleken, dat metallisch koper in poedervorm alleen corrosieversnellend werkte als een warmtebelasting word toegepast. Bekend is ook, dat de rustpotentialen van koper en actief staal zo zeer verschillen dat bij de gemeten polarisatieweerstanden van koper en ijzer in zeewater het ijzer versneld moet corroderen. Toch kon dit bij onze duur-proeven zonder warmtebelasting niet worden vastgesteld. Alles wees erop dat de corrosieversnellende werking van koper wordt afgeremd als zich op het staal een oxidelaag vormt. Ten gevolge van deze deklaagpolarisatie aan ijzer blijven de rustpotentialen van het ijzer en het koper nagenoeg op hun eigen waarde. De galvanische werking van het koper wordt teniet gedaan door de ontstane elektrisch goed isolerende oxidelaag op het ijzer. Dit verandert echter, zodra de oxidelaag op een of andere wijze wordt beschadigd. Een van de mogelijkheden om dunne oxidelagen te beschadigen is een heftig bellen-kook proces aan het monsteroppervlak. Pokvormige afzettingen, met daaronder putcorrosie, worden vaak op verdamperspijpen aangetroffen, juist tengevolge van dit heftig bellen-kook proces, ook wel zuilen-koken genoemd. (1)

Verondersteld wordt nu dat op het proefstripje in de warmtebelaste autoclaaf ook een dergelijk kookproces plaatsvindt. Doordat de oxidelaag daarbij regelmatig wordt beschadigd zou het koper zijn galvanisch ongunstige invloed op het steeds blootkomende staal kunnen uitoefenen. Om de juistheid van deze hypothese te onderzoeken werden staalmonsters in goed galvanisch contact met koper in ferrochloride milieus geëxposeerd bij 310 °C en 100 bar. In voldoende geconcentreerde FeCl₂-oplossingen scheurt het oxide tengevolge van de ontstane groeispanningen en slechte hechting van het oxide met het staal regelmatig los. (3) Zodra het oxide losscheurt is het staal weer in actieve staat en zal het koper de corrosie sterk verhogen. Aan de staalmonsters werden met zilversoldeer verschillende lengtes koperdraad bevestigd. De monsters werden na de expositie gebeitst en

gewogen om de corrosie te kunnen vaststellen. In tabel 5 zijn de resultaten samengevat. Als gevolg van het galvanisch contact met het koper is er een duidelijke toename in de corrosie opgetreden in beide ijzerchlorideoplossingen.

TABEL 5 Overzicht van de duurproeven aan staal in galvanisch contact met koper; milieu FeCl_2 ; 310 °C; 100 bar; Staal: St. 35.8; proefduur: 3 dagen

Proefno.	FeCl_2 concentratie in mol/l	Oppervlak koper in cm^2	IJzercorrosie (mg/jr/cm^2)	Toename in corrosie per cm^2 koperoppervlak
1	0.035	0	80	
		10	150	6,5
		10	140	
2	0.05	0	98	
		5	140	6,0
		5	120	

3. CONCLUSIES

1. Gebleken is dat de hydrolyse van het in zeewater (begin pH: 7.8) aanwezige magnesiumchloride wordt versterkt door ijzeroxidensuspensies. Na afkoeling van de autoclaven worden pH-waarden van 4 tot 5,0 gemeten als suspensies waren gedoseerd. Zonder deze toevoegingen bedroeg de pH ca. 6.
2. Het ketelslib in verdampers zal in geval van een zeewater condensor lekkage de zuurvorming en dientengevolge de corrosie bevorderen.
3. Met behulp van duurproeven, zowel met als zonder warmtebelasting, is aangetoond, dat ijzeroxiden in combinatie met het zeewater corrosief werken. Niet alleen om thermohydraulische redenen moet dus de aanwezigheid van ketelslib in de verdamper worden vermeden.
4. Indien ketelwater zuur wordt, dan is metallisch koper op een verdamperpijp een extra ongunstige factor met betrekking tot corrosie. Koper vormt met actief staal een galvanisch element, waardoor de corrosie wordt versneld.
5. Bij aanwezigheid van een goed beschermende ijzeroxidenlaag heeft het koper ten gevolge van de hoge ohmse weerstand van deze laag geen effect. Onder bedrijfsomstandigheden worden ijzeroxide lagen echter gemakkelijk beschadigd door kookprocessen aan de pijpwand, door mechanische trillingen in de pijp en door hoog geconcentreerde elektrolytoplossingen (bijv. FeCl_2) aan de pijpwand.

4. LITERATUUR

1. W. M. M. Huybregts, J. H. N. Jelgersma, A. Snel. V.G.B. Kraftwerktechnik Helft 1 (1975) 26-39. Der Einfluss von Warmetransport, Ablagerungen und Kondensator leckagen auf die Korrosion in Dampferzeugern
2. P. Goldstein, C. L. Burton. Journal of Engineering for Power, april 1969, 74-101. A research study on internal corrosion of high pressure boilers-final report.
3. W. M. M. Huybregts Aangeboden ter publikatie in Materials Performance. The corrosion resistance of boiler steels.
4. W. M. M. Huybregts, A. Snel. Proceedings 5th international congress on metallic corrosion, Tokio, 1971. The protection effectiveness of magnetite layers in relation to boiler corrosion.
5. Wordt nog gepubliceerd.