

KOROZIJA TOPLOVODA

CORROSION OF HOT WATER PIPELINES

Pregledni rad / Review paper

UDK /UDC: 620.193.15: 697.433

Rad primljen / Paper received: 23.04.2007.

Adresa autora/Author's address:

¹⁾ Viša tehnička škola, bul. Avnoja 152a, Beograd, tkaras@eunet.yu

²⁾ Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Epere 86, Beograd

³⁾ Institut za ispitivanje materijala, bul. voj. Mišića 43, Beograd

⁴⁾ JKP Beogradske toplane, Savski nasip 11, Beograd

Ključne reči

- radijatorske cevi
- čelik
- topla voda
- koroziski procesi

Izvod

Različita koroziskska delovanja na radijatorske (toplovodne) cevi najčešće su rezultat direktnog kontakta tople vode, kao radnog medija, sa materijalom cevi. Ređe, ali takođe ozbiljno koroziski oštećenje može biti prouzrokovano uticajem tla, lutajućih električnih struja i ili prisustvom elektropozitivnih čestica, kao što su mesing ili neki oligo-elementi. Nečistoće i nemetalni uključci u materijalu toplovodnih cevi su mogući razlog korozije.

Koroziski procesi u materijalu toplovodnih cevi se razmatraju u ovom radu prema mestu nastanka i uticaja, kao spoljni i unutrašnji. Kvalitet kako tople vode tako i toplovodnih cevi su važni za radni vek celog sistema. Oštećenja toplovodnih cevi, kao što je perforacija zida, su u direktnoj vezi sa koroziskim uticajem nečistoća u čeliku radijatorske cevi, kao što je to nađeno u više primera.

UVOD

Savremeno društvo je nezamislivo bez postojanja toplovoda. Toplovodi (sistemi cevi) se najviše koriste za grejanje, uz stari naziv parno grejanje i novi daljinsko grejanje. Grejanje (daljinsko) korišćenjem tople vode umesto vrele pare pokazalo se praktičnijim. U sistemu vrele pare javlja se neželjena kondenzacija, i to je stvaralo probleme u transportu pojmom „džepova“ u parovodima. Korišćenjem tople vode je smanjena radna temperatura tople vode na ispod 90°C. Osim za grejanje, toplovodi ponegde imaju specifičnu namenu, kao u bolnicama i hirurškim salama.

Sa aspekta radnih temperatura toplovodi ne predstavljaju značajan tehnički problem, pa ne treba očekivati otkaze u sistemu snabdevanja topлом vodom u vidu puzanja materijala cevi. Pouzdanost ovih sistema je u granicama od 20 do 30 godina.

Otkazi, tačnije greške tipa perforacije (procurivanja) toplovodnih cevi su u direktnoj vezi sa korozijom, /1,3,4/, nastalom iz raznoraznih razloga, o čemu će ovde biti reči.

Keywords

- radiator pipes
- steel
- hot water
- corrosion processes

Abstract

Different corrosion effects on radiator (hot water) pipes most frequently are the result of direct contact between hot water, operating fluid, and pipe material. Seldom, but also serious corrosion damage, can be caused by soil effect, eddy electric currents and/or the presence of electropositive particles, such as brass or some oligo elements. Impurities and non-metallic inclusions in material are possible causes of corrosion.

Corrosion processes in the material of hot water pipes are considered here as outside and inside of crevice in regard to location of occurrence and effect. The quality of hot water and hot water pipes are important for system life. Damages of hot water pipes, e.g. wall perforation, are directly related to corrosion effect from impurities in the radiator pipe steel, as has been found in several cases.

KISEONIČNA KOROZIJA

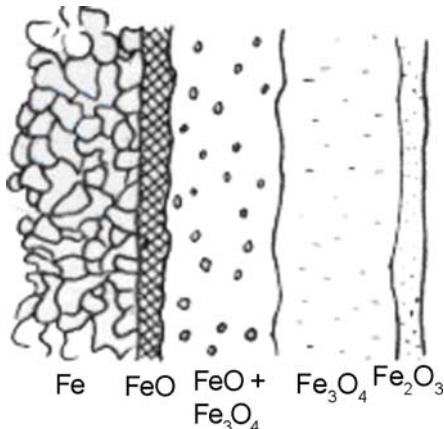
Naziv ovog tipa korozije pokazuje o čemu se radi, /1/. Kiseonik izaziva koroziju materijala cevi ako je prisutan u vodi ili u okolnoj atmosferi i to se vezuje za postupak popravke u tzv. otvorenom režimu rada, što je ređi slučaj korozije. U zatvorenom sistemu rada voda je mnogo duže u kontaktu sa materijalom cevi i takav režim je važniji za izučavanje korozije u toplovodima.

Ugljenični čelici lako reaguju sa kiseonikom /2,7/. Prirodu veze železo-kiseonik moguće je objasniti i dijagramom stanja, čime se određuje raspodela kiseonika po dubini oksidisanog niskougljeničnog čelika (sl. 1).

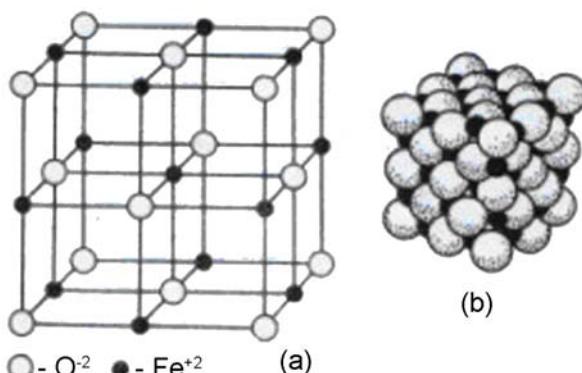
Na površini je uvek prisutna faza koja je u datim tehnološkim uslovima najstabilnija /9,10/. Oksidi železa imaju oblik kristalne rešetke, kao što je dato na sl. 2.

Razlika u veličini atomskih (jonskih prečnika) kiseonika i železa je vidljiva. Praktična posledica toga je povećanje zapremine oksida železa, tj. bubrežje. Bubrežjem se smanjuje čvrstoća i kompaktnost polaznog materijala.

U izučavanju korozije metala često se obraća pažnja, /8,9/ i na tzv. mešane okside (spinele). Kod železa, odnosno čelika, mešani oksid ima formulu $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ili Fe_3O_4 . U slučaju legiranih čelika javljaju se mešani oksidi tipa $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ i $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Zaštitna svojstva takve smeše oksida često su bolja od oksida osnovnog metala.



Slika 1. Raspored stvorenih oksida po površini oksidisanog železa, odnosno, niskolegiranog čelika



Slika 2. Kristalna rešetka FeO : a) šema i b) jonski radijusi atoma

Uklanjanjem rastvorenih minerala iz vode (karbonati, bikarbonati, sulfati, hloridi) u tako omekšanoj i/ili demineralizovanoj vodi moguće je dodatno rastvaranje kiseonika. Takva voda pokazuje još veće korozionsko dejstvo.

HIDRATISANI OKSIDI

Železni materijali

Veliki broj toplovoda je izrađen od čeličnih cevi. Stvoreni oksidi železa skloni su reagovanju sa vodom stvarajući rđu čija je opšta formula $x\text{FeO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$. Železo gradi hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kada je u vodi prisutna OH^- grupa, /4,9/. Ovaj hidroksid u prisustvu kiseonika oksidiše po reakciji:



ili po još složenijoj reakciji:



U nekim slučajevima, kada je prisutan talog, /3,4/, kao čvrsti proizvodi korozije, nastaju smeše hidroksida i soli, npr. $x\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CaCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Umesto karbonata mogu biti prisutni i hidrokarbonati, a reakcije su tada složenije.

Bakar

Bakar je kod nas dugo imao neprimereno malu primenu čak i u izradi kotlova, a u domaćinstvima bakarne cevi tek odskora se ponovo primenjuju. Bakar je izvanredan provodnik toplote. Njegova sklonost ka koroziji je nažalost velika, /1,9/ i to je i nepogodno za širu primenu.

Bakar lako gradi okside u kojima je jedno- ili dvovalentan: Cu_2O i CuO . Ovi oksidi sa vodom ili vodenom parom brzo stupaju u hemijsku reakciju dajući odgovarajuće hidrokside bledo zelene boje. Oni su nepoželjni zbog smanjenja čvrstoće, propustljivosti i promene drugih osobina.

VODONIČNA KOROZIJA

Čista vodonična korozija u toplovodnim sistemima je retka. Da bi nastupila vodonična korozija, neophodno je prisustvo vodonikovih jona koji se kasnije rekombinuju u molekule vodonika.

Nekontrolisano dodavanje hidrazina (N_2H_4) u postupku tretriranja vode radi omekšavanja postaje izvor znatne količine vodonika, /4,11/, što će kad-tad izazvati koroziju. Hidridi u čeliku, posle loma, vidljivi su na prelomu i golinom okom u obliku belih pega – nazvanih „riblje oči“. Prelomi čelika izazvani vodoničnom korozijom su glatki i praktično bez plastične deformacije. Na mikroskopskom nivou, vodonična korozija se manifestuje kao trans- ili interkristalna, a to je vidljivo tek pri metalografskom pregledu.

U vodi toplovoda ima rastvorenog kiseonika i taloga, sa kojima vodonik učestvuje u građenju tzv. opšte korozije. Takva korozionska oštećenja se javljaju u obliku jamica ili naslaga koje smanjuju protok fluida.

TALOG

Stvaranje taloga u protočnim cevima predstavlja problem jer on drastično smanjuje protok radnog fluida. Vode koje se kod nas koriste za daljinsko grejanje sadrže znatnu količinu (bi)karbonata i drugih supstanci koje doprinose tvrdoći vode. Iako se supstance koje doprinose tvrdoći posebno uklanjaju, ipak delom dospevaju u toplovodni sistem /4,12/. Dospele supstance, istaložene po zidovima cevi reaguju sa materijalom cevi, a nastali talog je bledo žut do crvenkaste boje, sl. 3. Čist talog iz vode ima prljavo belu boju.



Slika 3. Talog u toplovodnim cevima od čelika, unutrašnja strana

Jedinjenja taloga iz vode, s jedne strane, i oksida, odnosno hidroksida stvorenih po površini cevi, sa druge strane, često su kompleksna i amorfne prirode. Amorfna priroda taloga se pripisuje pojavi želatinoznih hidratisanih karbonata sa oksidima železa. Problem postaje složeniji jer su i oksidi železa hidratisani, kako je kasnije objašnjeno. Talog u opisanom stanju nije hemijski neutralan već neprekidno stupa u reakciju sa materijalom cevi i nagriza ga.

KOROZIJA TOPLOVODA U ZEMLJI

Zemlja je sastavljena od mineralnih materija različitih osobina, od kojih se ovde navodi samo propustljivost za vazduh i vodu. Korozija metalnih cevi u zemlji (u cevovodu bilo koje vrste) odvija se kao elektrohemski proces, /1,9/, u kojem zemlja (tlo) služi kao elektrolit. Otpadne materije, a pogotovo rastvor organskog ili neorganskog porekla često nekontrolisano završavaju u vodi ili tlu, pa je jasna potreba zaštite metala u zemlji. Danas se to izvodi nanošenjem različitih organskih materijala u obliku pene i sunđera.

Kompaktnost i granulometrijski sastav tla bitno utiču na sklonost ka koroziji, jer direktno utiču na propustljivost tla, pre svega vode i vazduha.

Električna otpornost tla opada sa povećanjem sadržaja vlage. Elektrohemski agresivnost tla obično je najveća kada je sadržaj vlage 25–50%. Daljim povećanjem vlage agresivnost tla se ne povećava. Tle je vrlo agresivno ako je njegova otpornost manja od $500 \Omega\text{m}$. Sa porastom električnog otpora smanjuje se sklonost ka koroziji: ceni se da pri električnoj otpornosti $> 10 \text{ k}\Omega\text{m}$, u tlu nema korozije.

Za ocenu sklonosti ka koroziji u tlu uzima se pH vrednost. U okolini većih industrijskih centara u tlu su prisutni različiti materijali, kao jalovina, pepeo, šljaka. Nabrojane supstance znatno menjaju polazno koroziski ponašanje tla, naročito posle obilnih kiša ili otapanja snega. Podzemne vode, ako sadrže hlor, CO_2 , SO_2 , ubrzavaju koroziju.

RAZUGLJENIČENJE

Kod toplovođa izrađenih od čelika se govori o razgljeničenju, ali ako su cevi od mesinga govori se o decinkaciji. Druge legure se praktično ne koriste u toplovodima (bakar se koristi, ali on nije legura).

Razugljeničenje karakteriše smanjenje sadržaja ugljenika u čeliku, /2,9–11/ sa strane delovanja, u ovom slučaju, oksidacijskog sredstva. Razugljeničenje je površinska pojava. Metalografski, razugljeničenje se lako zapaža jer se struktura tog sloja lako razlikuje od osnovne strukture.

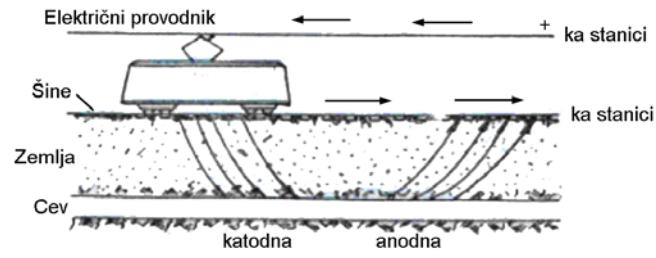
LUTAJUĆE STRUJE I POJAVA KOROZIJE

Električna struja, koja se javlja isključivo zbog slabe električne izolacije i prolazi kroz zemlju razuđenim putevima (slično munji) naziva se lutajućom strujom /1, 3/.

Korozija izazvana lutajućim strujama karakteristična je za urbane sredine. Najčešće se ovaj vid korozije javlja gde postoji šinski saobraćaj (tramvaji po gradovima ili metro). Naravno da su takva vozila izolovana, ali zbog dotrajalosti ili nekog drugog razloga, ta izolacija je oslabila, i kao posledica javljaju se lutajuće struje po tlu. Šematski prikaz takve koncepcije korozije ilustrovan je na sl. 4.

Udaljenost između vozila i cevovoda (toplovođa) iznosi od po nekoliko stotina metara do nekoliko kilometara. Peskovito tle pogoduje prenošenju ovakve električne struje.

Struja koja se javlja između električnog vozila i objekta nema pravolinjsko kretanje već se kreće slobodno, ali krivolinijski, a naziv lutajuća struja potpuno pristaje i odgovara suštini pojave. Dovodenje dodatne struje pogoduje odvijanju elektrohemskih procesa, koji u ovakvim situacijama imaju samo razarajuće dejstvo. Mikrolokaciju pojave korozije je, obzirom na pravac kretanja lutajućih struja, teško predvideti, a to otežava rešavanje ovog tipa korozije i poskušljuje zaštitu.



Slika 4. Korozija cevovoda u tlu usled postojanja lutajućih struja od jednog šinskog vozila

Zbog lutajućih struja ne propadaju ni spomenuti tramvaji ni šine, koje obično imaju neku dodatnu zaštitu, već neki metalni objekti u blizini. Obično su to podzemni objekti kao što su vodovodne ili toplovodne cevi. Na ovako korodiranom mestu se ne uočava promena tipa razugljeničenja ili transkristalne korozije u mikrostrukturi materijala. S obzirom da lutajuća struja dolazi spolja, koroziski oštećenje cevi nastaje sa spoljnje strane i prodire u dubinu.

Vlažno tle ubrzava odvijanje ovog tipa korozije. Međutim, lutajuće struje nisu ograničene na prenošenje kroz tle već se mogu prenositi i kroz vodu.

Za ovaj tip korozije je karakteristično da se ne odvija spontano već je to uvek koroziski proces izazvan spolja, pod uticajem spoljnog faktora. Osim šinskih vozila, ovaj tip korozije pospešuju obližnje trafostanice, snažni ispravljači za galvansku zaštitu i elektrolizu, kao i neispravni uređaji za zavarivanje. Oštećenja nastala korozijom ovog tipa mogu biti velika, a kako se otkrivaju prilično kasno, u već poodmakloj fazi korozije, štete postaju velike.

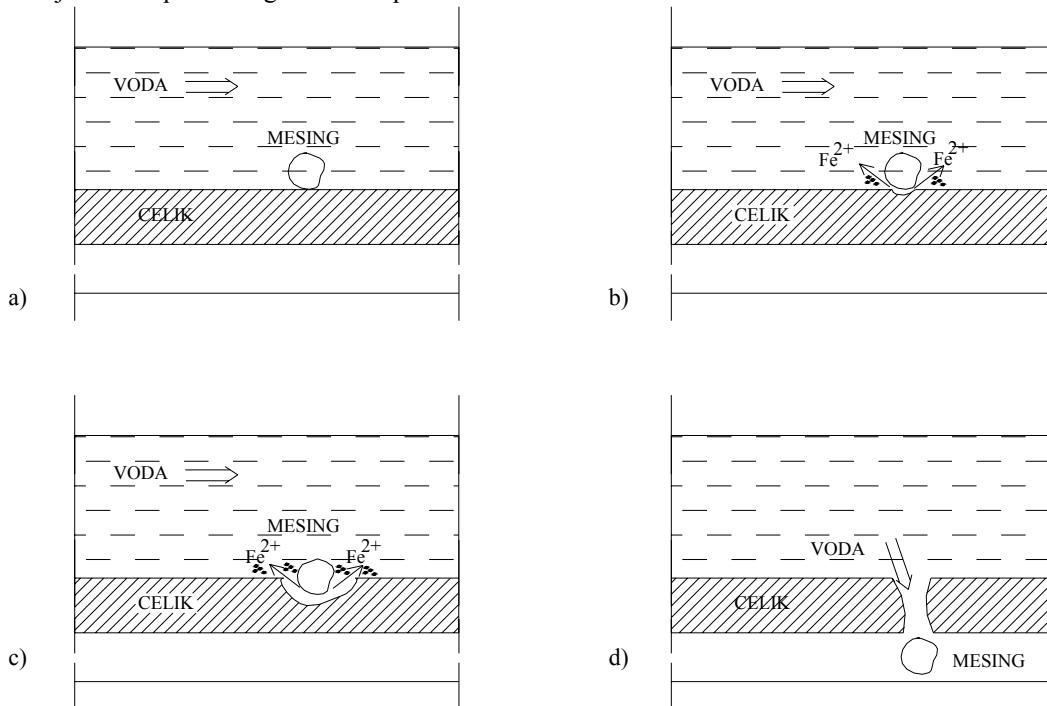
KOROZIJA TOPLOVODA ZBOG PRISUSTVA MESINGANIH ČESTICA

Ovaj tip korozije je vrlo specifičan i redak u praksi. Nastaje tako što čestice (opiljci) mesinga padnu na dno cevi i zbog različitog elektrohemskog potencijala u odnosu na osnovni materijal cevi javlja se galvanski spreg. Skica nekoliko stadijuma ovog vida korozije prikazana je na sl. 5.

Ovakav vid korozije se javlja samo na donjoj strani cevi, s obzirom na specifičnu težinu mesinga. Opiljci mesinga potiču od mesinganih ventila iz toplovodnog sistema i „zaboravljeni“ su u ventilima posle mašinske obrade.

Korozija izazvana mesinganim opiljcima se ne javlja odmah po ugradnji novih ventila, ako oni sadrže zaostale opiljke, već 2 do 3 godine nakon ugradnje.

Opisan mehanizam korozije je poznat autorima iz analize procurivanja cevi toplovodnog sistema operacione sale



Slika 5. Ilustracija korozije čelične cevi usled prisustva mesinganih opiljaka: a) donošenje i zadržavanje mesingane čestice na dno cevi; b) zaustavljanje i početak odvijanja korozije; c) intenzivan razvoj elektrohemijске korozije i d) perforacija (prošupljivanje) cevi

KOROZIJA IZAZVANA PRISUSTVOM OLIGOELEMENATA U ČELIKU CEVI

Ovaj mehanizam perforacije toplovodnih cevi je sličan koroziji izazvanoj prisustvom mesinganih opiljaka na čeliku. Sličnost se ogleda u elektrohemijskom delovanju onih oligoelemenata koji imaju različit elektrohemijski potencijal u odnosu na podlogu (čelik). Korozija započne iz bilo kog razloga, a kada korozijski proizvodi dođu u dodir sa oligoelementima nastupa ubrzani razvoj korozije.

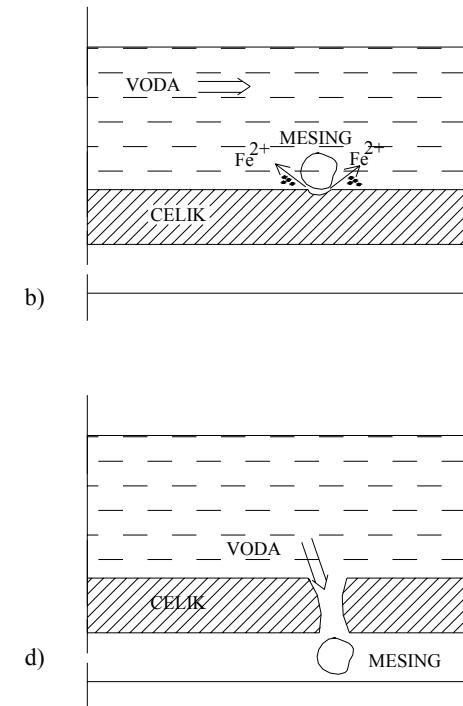
Predmetni oligoelementi potiču iz čelika cevi, dakle nisu uneti u toplovodni sistem kao mesingani opiljci. Naime, za pretapanje čelika često se, za manje odgovorne delove, koriste ispresovani stari automobili. U takvoj sirovini za pretapanje čelika ima i hladnjaka, proizvedenih tehnologijom koja koristi meke lemove na bazi Bi, Pb, Sn i drugih lakotopljivih metala /8,12/. Navedeni metali spadaju u oligoelemente, to su elementi koji su prisutni u malim količinama, ali i u tolikoj količini deluju štetno, /5–9/.

ZAKLJUČAK

Na koroziju toplovodnih cevi ponajviše utiče kvalitet tretirane vode i materijal cevi. Kao tip korozije koji dominira u toplovodima može se označiti opšta korozija, sa velikim udelom taloga iz tretirane vode.

Ostali spoljni faktori uglavnom su isključeni, zahvaljujući dobro izvedenoj hidro- ili električnoj izolaciji (u pogledu lutajućih struja). U radu je skrenuta pažnja na, inače retku, pojavu perforacije (prošupljivanja) toplovodnih cevi zbog prisustva elektropozitivnih čestica. Ovde su obrađeni opiljci mesing i primesni oligoelementi.

Kliničko-bolničkog centra u Beogradu.



LITERATURA

1. Bahvalov, G.T., Turkovskaja, A.V., Korozija i zaštita metala, Beograd, 1949, izd. I.P. „Industrijska knjiga“, str. 19-112.
2. Diergarten, H., Gefge-Richtreihen im Dienste der Werkstoffprüfung in der stahlverarbeitenden Industrie, Düsseldorf, 1963, ed. VDI-Verlag, p. 8-45.
3. Le Thomas, P.J., La métallurgie, Paris, 1963, ed. du Seuil, p. 156-169.
4. Tielsch, H., Defects and Failures in Pressure Vessels and Piping, New York, 1965, ed. Reinhold Publ. Co., pp. 340/365.
5. Rollason, E.C., Metallurgy for Engineers, London, 1973, ed. Arnold, pp. 114-122.
6. Браун, М.П., Микролегирование сталей, Киев 1982, изд. Наукова думка, стр. 3-54.
7. Арсентьев, П.П., Яковлев, В.В., и др., Общая металлургия, Москва 1986, изд. Металлургия, стр.112-140.
8. Кудрин, В.А., Металлургия сталей, Москва, 1989, изд. Металлургия, стр. 35-175.
9. Гульев, Металловедение, Москва, 1986, изд. Металлургия, стр. 303-317.
10. Karastojković, Z., Fizička metalurgija sa metalografijom, N. Beograd, 1990, Politehnička akademija Novi Beograd, str. 248.
11. Karastojković, Z., Kovačević, Z., Metalografsko ispitivanje delovanja kotlovske vode i vodene pare na koroziju kotlovnih cevi, Međunarodno savetovanje „Industrijske vode“, Pančevo 1995, Zbornik radova, str. 173-178.
12. Izveštaj VTŠ br. 01/106, Novi Beograd, 2007.