

MICROBIOLOGISCH GEÏNDUCEERDE CORROSIE (MIC) IN X2CRNI19-11 KOELWATER SPIRAAL IN EEN NO_x ABSORBEUR VAN EEN SALPETERZUUR FABRIEK

Case 2, vervolg op Technical Bulletin 2005/11

Inleiding

Na de oplevering van een nieuwe salpeterzuur fabriek werd een testrun met koelwater uitgevoerd in de koelwater spiralen van een NO_x absorbeur. Dit koelwater, dat afkomstig was uit de rivier de Maas, bevatte 50 tot 100 ppm chloriden. Wegens een recessie werd het opstarten van de fabriek ongeveer 6 maanden vertraagd. Er werd vergeten om de koelwater spiralen te spoelen met gedemineraliseerd water teneinde de chloriden te verwijderen.

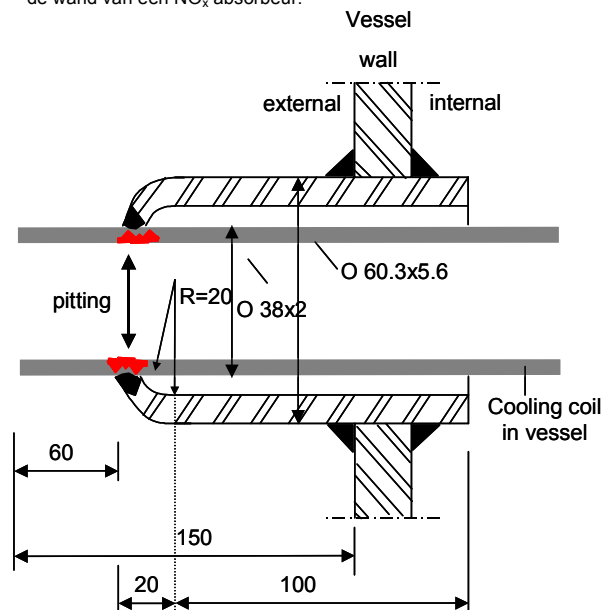
Lekkage in koelwater spiraal door MIC

Ongeveer een half jaar na de testfase met koelwater werd de fabriek opgestart. Tijdens dit opstarten werd er in het koelwater salpeterzuur geconstateerd als gevolg van ernstige putcorrosie in de X2CrNi19-11 koelwater spiralen van de NO_x absorbeur. De putcorrosie was ontstaan aan de binnenzijde (koelwaterzijde) van de spiraal op een plek met veel poreuze, thermische oxides (lasverkleuringen) als gevolg van het uitgevoerde laswerk, zoals getoond in figuur 1 en foto 1.

Foto 1
Putcorrosie door MIC in koelwater spiraal van een NO_x absorbeur.



Figuur 1
Ontwerp van een koelwater spiraal door de wand van een NO_x absorbeur.



Blijkbaar werd de poreuze oxidehuid niet verwijderd, ondanks de aanbevelingen in de specificaties.

Het stilstaand koelwater, de aanwezigheid van poreuze thermische oxiden en de vorming van een biologische slijmlaag in het stilstaand koelwater waren de oorzaak van de snelle perforatie van de spiraal. Hoogstwaarschijnlijk is deze extreem snel verlopende putcorrosie beïnvloed door microbiologische processen.

Mechanisme van microbiologisch geïnduceerde corrosie

Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC) is de term die wordt gebruikt voor het faalmechanisme waarin de corrosie wordt geïnitieerd, gepropageerd en/of versneld door micro-organismen zoals bacteriën, algen, schimmels etc. In het algemeen manifesteert zich dit faalmechanisme als een putvormige of kratervormige aantasting. MIC is een veel voorkomend faalmechanisme in water systemen, met name in koelwater systemen waarin voldoende voedingsstoffen voor de micro-organismen aanwezig zijn.

Er zijn verschillende vormen van MIC. Een daarvan is MIC door toename van de elektrodepotential onder de gevormde slijm laag.

De verklaring voor deze vorm van MIC is dat de in aërobe condities gevormde slijm laag een katalytische invloed heeft op de kathodische reductie van het opgeloste zuurstof via de vorming van waterstof peroxide volgens onderstaande reactievergelijkingen:



Als gevolg van de vorming van peroxides wordt de elektrodepotential verhoogd. Het is aannemelijk dat deze potential de kritische potential voor putcorrosie in roestvast staal zal overschrijden indien er chlorides aanwezig zijn.

Uit experimenten, uitgevoerd in de laboratoria van DSM TechnoPartners, bleek dat de potential van een RVS 304L (X2CrNi19-11) elektrode, welke was blootgesteld aan koelwater (afkomstig uit de rivier de Maas), binnen enkele dagen substantieel toenam.

De gevoeligheid van RVS voor (microbiologisch geïnduceerde) putcorrosie kan verklaard worden door middel van een cyclisch voltamogram, zoals getoond in figuur 2.

In dit experiment, gebaseerd op cyclische voltammetrie, wordt de potential van de test elektrode m.b.v een potentiostaat langzaam verhoogd (bijv. 1 mV/sec) vanaf een lage kathodische waarde (bijv. 100 mV beneden de vrije corrosie potential). De stroomdichtheid neemt sterk toe als de zogenaamde pitting potential (E_{pit}) wordt overschreden. Dit is in sterke mate afhankelijk van het type materiaal, pH, chloride gehalte en temperatuur. Als de stroomdichtheid een bepaalde ingestelde waarde (bijv. 1 mA/cm²) overschrijdt, wordt de scan richting omgekeerd in kathodische richting totdat de uitgangspotential is bereikt.

Zelfs wanneer de potential afneemt, gaat het corrosie proces door (vaak neemt de stroom zelfs iets toe) vanwege de toegenomen corrosiviteit van het medium in de gevormde put.

Uiteindelijk wordt de potential te laag om corrosie te doen plaatsvinden en het proces stopt. De potential waarbij de stroomdichtheid de passieve stroomdichtheid bereikt, wordt de beschermings- potential (E_{prot}) genoemd.

Putvormige aantasting zal pas starten als de pitting potential wordt overschreden; indien eenmaal het pittingproces is gestart zal dit proces evenwel pas weer stoppen als de beschermingspotential wordt onderschreden. De grootte van de hysteresis zoals getoond in figuur 2 is derhalve ook een belangrijk criterium voor de gevoeligheid voor pitting; naarmate de hysteresis groter is zal de kans op ernstige pitting toenemen.

Naarmate het chloride gehalte hoger is en de pH waarde lager, nemen de E_{pit} en de E_{prot} waarden af en neemt daardoor de neiging tot putcorrosie toe. Uiteraard worden deze kritische grootheden mede bepaald door temperatuur en de chemische samenstelling van het constructiemateriaal.

De poreuze thermische oxides kunnen chlorides selectief adsorberen en dit heeft weer tot gevolg dat de pH waarde zal dalen. De slijmvorming leidt tot een toename van de potential van de RVS pijp tot boven de kritische potential voor putcorrosie.

Conclusies en aanbevelingen

- De snelle perforatie door putcorrosie in de rvs koelwater spiraal wordt veroorzaakt door stilstaand, chloride-houdend koelwater, de aanwezigheid van lasverkleuringen en de vorming van biologisch slijm in het stilstaand koelwater.
- Om microbiologisch geïnduceerde putcorrosie te vermijden of het risico erop te minimaliseren, moeten lasverkleuringen worden verwijderd.

Literatuur

Susan Watkins Borenstein

Microbiologically Induced Corrosion Handbook

Auteur: dhr. G. Notten (Senior Corrosion Engineer)

Reacties en/of vragen: e-mail: tb@vecom.nl of telefoon: +31 (0)10-5930299

