

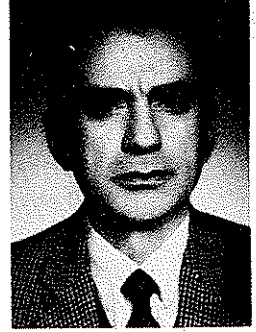
UYGULAMA KONULARI

KAZANLARIN DOLDURMA-BEKLETME YÖNTEMİ İLE KİMYASAL YIKAMASINDA KOROZYON HIZININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ



Atilla ÜNSAL
Kimya Müh.Böl.
ODTÜ-ANKARA

Doç.Dr. Nevin SELÇUK *
Kimya Müh.Böl.
ODTÜ-ANKARA



Prof.Dr. Mustafa DORUK
Metalurji Müh.Böl.
ODTÜ-ANKARA

1985 yılında ODTÜ'den Kimya Mühendisliği dalında lisans derecesini aldı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.

Yazar, Makina Mühendisliği dalında 1953'de Yıldız Üniversitesinden lisans, 1957'de Batı Almanya'nın Darmstadt Teknik Üniversitesinden Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği dalında doktora derecesini aldı. Halen ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde Prof. olarak çalışmaktadır. İlgilendiği konular, korozyon, çevresel kırılganlık, kırılganlık ve kırılma mekanizmasıdır.

SUMMARY

In order to investigate the corrosion rates in chemical cleaning of boilers by fill and soak technique, corrosion rates of carbon steel coupons in inhibited 5 % hydrochloric acid solutions have been measured for a temperature range of 65°-85°C.

Results showed that the corrosion rates increase with temperature and reach steady state conditions after a certain period of time. In addition, it was determined that loss in tube thickness increased approximately 500 times when tests were performed with uninhibited 5 % hydrochloric acid solutions under the same operating conditions.

GİRİŞ

Isı ve güç santrallerinde ısı transfer yüzeylerinin temiz tutulmasının önemi uzun yıllardan beri bilinmektedir. Uzun süre işletmede kalan tesislerde, kışır, yetersiz su

ÖZET

Doldurma-bekletme yöntemiyle kazanların kimyasal yıkamasında korozyon hızını belirlemek amacıyla frenlenmiş % 5'lik hidroklorik asit çözeltisi içinde ve 65°-85°C sıcaklık aralığında korozyon testleri yapılmıştır.

Sonuçlar korozyon hızının sıcaklıkla arttığını ve belirli bir süre sonra yatışkın duruma geldiğini göstermiştir. Ayrıca, aynı çalışma koşullarında frenlenmemiş % 5'lik hidroklorik asit çözeltileriyle yapılan deneylerde boru et kalınlığı kayıplarının yaklaşık 500 misli arttığı belirlenmiştir.

arıtma veya proses kaçakları nedenleri ile, korozyon ürünleri, tuzlar ve kaçak kirliliklerinin birikiminden oluşur. Kışırın niteliği, ham

* Yazar daha önceki sayılarımızda tanıtılmıştır.

su karakteristiğine, besleme suyu arıtma işlemleri ve işletmesine ve prosten besleme suyuna karışabilecek kirliliğe bağlıdır. Isı transfer yüzeylerinde kısır oluşumu kazan borularının ömürlerinin kısılması ve sistemin ısı veriminin düşmesi şeklinde etkisini gösterir.

Günümüzde kısırın giderilmesi için mekanik ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Kimyasal yıkama yöntemi mekanik yöntemle kıyasla aşağıda verilen avantajları yönü ile daha üstündür:

1. Temizleme süreleri kısadır.
2. Birimin temizleme koşullarına uydurulması minimum düzeyde değişikliklerle gerçekleştirilebilir.
3. Yıkama çözeltisi, mekanik temizlemenin ulaşamayacağı diğer taraftan su veya buharın geçebileceği tüm hatlarla temas edebilir.
4. Günümüzde kazanların çok sıkışık bir yapıya sahip olması mekanik yöntemlerle temizleme imkanını tamamen ortadan kaldırdığından kimyasal yıkama seçeneği olmayan bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır.

Kimyasal temizleme işlemi dolaşım ve doldurma-bekletme (statik) olmak üzere iki

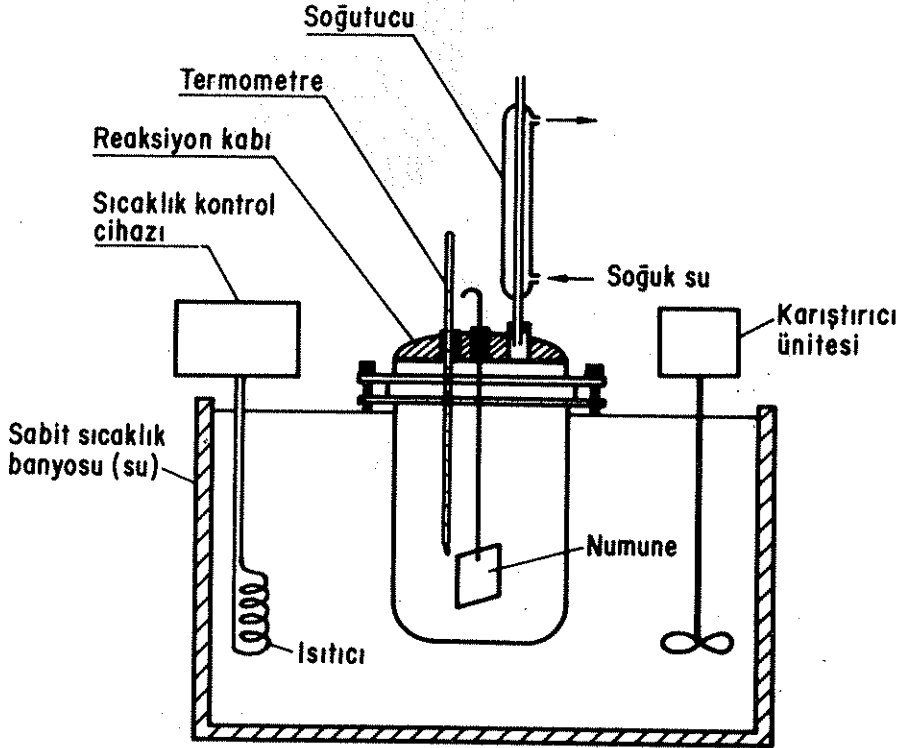
şekilde yapılmaktadır. Dolaşım yönteminde Tablo 1'de verilen tüm çözeltiler kullanılabilir ise de en yaygın olarak uygulananlar hidroklorik ve sitrik asittir [1,2]. Statik yöntemde ise en etkin asitler hidroklorik ve fosforik asit olarak belirlenmiştir [1].

Ancak, kısırı çözme yeteneği olan bütün bu çözeltilerin en önemli sakıncası çelik malzeme için korozif olmalarıdır. Bu nedenle yıkama çözeltilerine, metal yüzeyler üzerinde bir film oluşturarak korozyonu önleyici "inhibitör" olarak adlandırılan bazı kimyasal maddeler karıştırılır. Belirli bir uygulamada uygun inhibitörün seçimi yıkamada kullanılacak asitin cinsine ve yıkama sıcaklığına bağlı olarak yapılır.

Bu çalışmanın amacı doldurma-bekletme yıkama yönteminde en yaygın olarak kullanılmakta olan % 5'lik frenlenmiş hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin karbon çeliği kuponlar üzerinde yarattığı korozyonun sıcaklık ve süre ile değişimini belirlemektir.

DENEY DÜZENEGİ VE YÖNTEMİ

Korozyon testleri statik koşullarda ve Şekil 1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Bu düzenek, 0°-100°C aralığında ve $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ hassasiyette çalışan sabit sıcaklık banyosu, 0.5 litrelik



Şekil 1 Deney düzeneği

kapaklı pyrex reaksiyon kabı, soğutucu, karıştırıcı ve sıcaklık kontrol ünitesi olmak üzere beş birimden oluşmuştur. Deneyler, içine ticari adı Rodine 213 olan inhibitörden üretici firmanın önerdiği kullanım oranlarında karıştırılmış % 5'lik HCl çözeltisi ile ve 65-85°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Deneyler numune hazırlama ve statik daldırma yöntemi olmak üzere iki aşamadan oluşmuş ve ASTM D3263-77 [3] standart metoduna uygun olarak yapılmıştır.

Numune Hazırlama

Kullanılacak metal kuponlar 0.3 mm kalınlığında karbon çeliği saçtan yaklaşık olarak 38.7 cm² (6 in²) alana sahip kare plakaların kesilmesi ve parlatılmasıyla hazırlanmıştır. Kuponlar daha sonra yağı gidermek için asetonla yıkanmış ve oda sıcaklığında 10 dakika süre ile HCl (1-1) içinde ön dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Sıcak ve doymuş NaHCO₃ çözeltisinde pasive edilen kuponlar, su ile çalkalanıp, asetonla kurutulduktan sonra ilk tartımları yapılarak deneyde kullanılmak üzere hazır vaziyette desikatör içinde muhafazaya alınmıştır.

Statik Daldırma Yöntemi

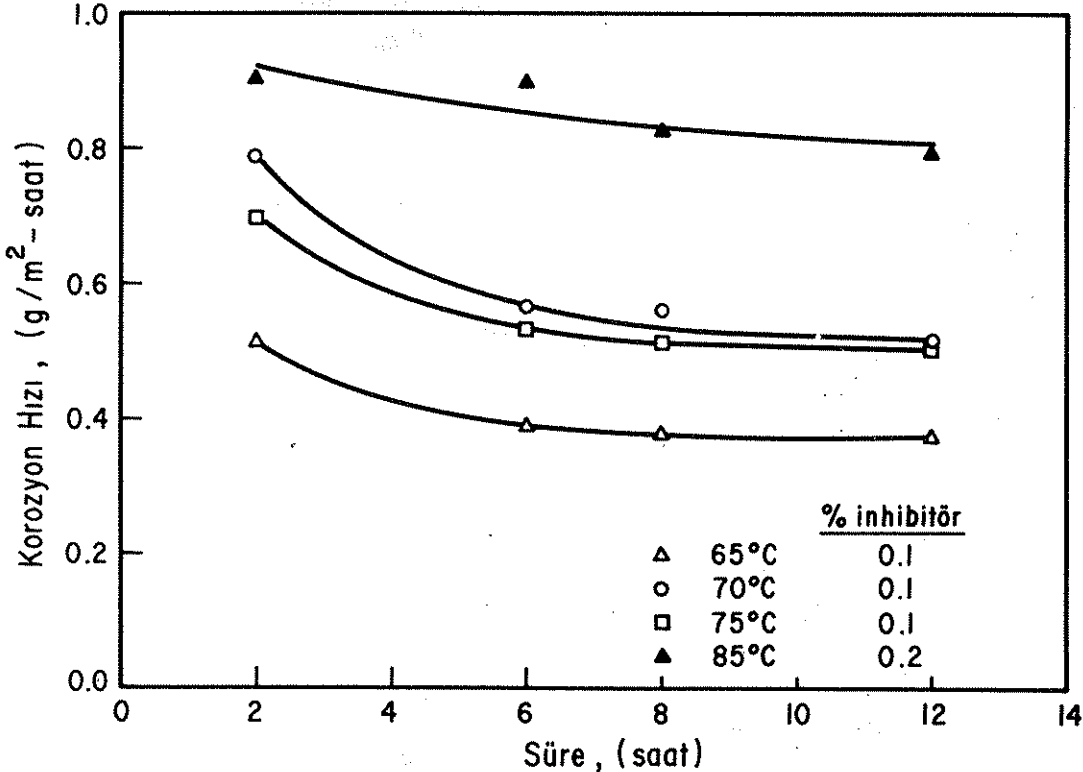
Yıkama çözeltisi, pratikte kışır gidermek için yapılan kimyasal temizlemede olduğu

gibi, teknik saflıktaki reaktiflerden hazırlanmış ve ağırlık yüzdesi esas alınmıştır.

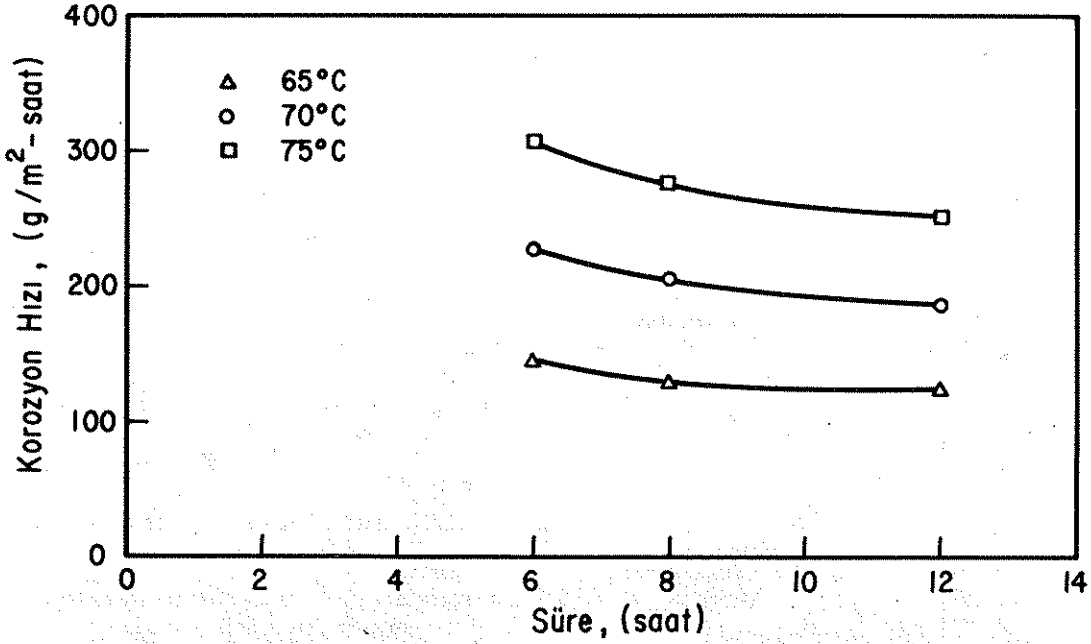
Kap içine 450 ml frenlenmiş çözelti konulmuş ve deney sıcaklığına gelene kadar sabit sıcaklık banyosunda bekletilmiştir. Kap ağzı, aşırı buharlaşma ve uçucu madde kaybını önlemek için sıkı bir şekilde kapatılmış ve soğutucuya bağlanmıştır. Çözelti deney sıcaklığına geldikten sonra kupon mesina ile kaba daldırılmış ve 2., 6., 8. ve 12. saatlerde çıkarılarak su ile yıkayıp sırası ile metil alkol, aseton ve etüde kurutulularak tartılmıştır. Bu işlem iki paralel deney üzerinde yapılmış ve ağırlık kayıplarının ortalaması gr/m²-saat cinsinden rapor edilmiştir.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yıkama çözeltisinin (% 5 HCl) frenlenmesi için üretici firmanın verileri esas alınarak ilave edilen inhibitör miktarları sıcaklığa bağlı olarak % 0.1-% 0.2 arasında değiştirilmiştir. Ağırlık kayıplarından hesap edilen korozyon hızının sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi Şekil 2'de görülmektedir. Aynı konsantrasyona sahip inhibitör içermeyen HCl çözeltilerinin yıkanan çelik yüzeyler üzerindeki tahribatı Şekil 3'te verilmiştir. Yıkayıcı çözeltilerin uygun inhibitörler kullanarak frenlenmelerinin sağlayacağı yarar bu iki grafiğin karşılaştırılmasından açıkça ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2 Frenlenmiş % 5 HCl çözeltisi için değişik sıcaklıklarda karbon çeliği plakalar üzerinde ölçülen korozyon hızının süre ile değişimi



Şekil 3 Frenlenmemiş % 5 HCl çözeltisi için değişik sıcaklıklarda karbon çeliği plakalar üzerinde ölçülen korozyon hızının süre ile değişimi

Korozyon hızının sıcaklıkla artması temelde metal çözeltim reaksiyonunun ısı aktivasyonu bir olay olmasına bağlanabilir. Bunun bir başka nedeni inhibitör işlevinin artan sıcaklıkla geriletilmiş olmasıdır. Gerçekte, asit çözeltisine verilen inhibitör miktarlarının sıcaklıkla artırılması gereği bu nedenlerden kaynaklanmaktadır.

Şekil 2 korozyon hızının zamanla düşerek sabit bir değere yaklaştığını göstermektedir. İnhibitörler anodik veya katodik alanlar veya her ikisi üzerinde bir film oluşturarak korozyon hızını yavaşlatırlar. Ancak, inhibitörün türü ve korozyonu yavaşlatma mekanizması ne olursa olsun yukarıda sözü edilen filmin metal yüzeyde oluşması ve sağlam bir yapıya dönüşerek bir difüzyon engeli olarak etkinlik kazanması zamana bağlı bir olaydır. Bunun için gerekli olan süreler Şekil 2'deki grafikten minimum 8 saat olarak ortaya çıkmaktadır. Artan sıcaklık ile bu sürenin artması bir yandan film oluşmasındaki gecikmeye, diğer yandan da hızlanan difüzyon olayına bağlanabilir.

Şekil 3 inhibitör kullanılmaması halinde göze alınması zorunlu metal kayıpları hakkında önemli bilgiler içermektedir. Örneğin bir kazanın frenlenmemiş % 5 HCl çözeltisi ile 75°C'ta 6 saat yıkanması sonucunda ortaya çıkacak metal kaybı boru cidar kalınlıklarında yaklaşık 1 mm kayıba eşdeğer olacaktır. Frenlenmemiş çözeltilerde korozyon hızının sıcaklıkla artması yukarıdaki nedenlere bağlanmalıdır. Buna karşılık korozyon hızının düşüş göstermesi yukarıda tartışılardan farklı

bir mekanizma ile izah edilmelidir. Frenlenmemiş çözeltilerde sabit korozyon hızlarına ulaşmak ancak ileri düzeyde bir yüzey kabalaşması ile gerçekleşmektedir. Başlangıçta metal yüzeyi ön dağlama işlemine rağmen düzgündür. Yatışkın duruma geçiş için gerekli olan yüzey kabalaşması ancak belirli bir süre içinde tamamlanabilir. Şekil 3'de görülen süreye bağlı korozyon hızı azalmasının bu mekanizmaları yansıttığı kabul edilebilir.

Bu çalışmanın sonuçlarını literatürde aynı koşullar altında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırmak amacı ile korozyon hızları mil/s olarak ifade edilmiş ve karşılaştırma Tablo 2'de verilmiştir. Bu sonuçların literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

SONUÇ

Kazanların doldurma-bekletme yöntemi ile yıkanmasında meydana gelebilecek korozyon kaybına ışık tutmak amacı ile yürütülen bu çalışmada ulaşılan sonuçlar şöyle özetlenebilir:

1. Korozyon hızlarında sıcaklıkla görülen artma bir taraftan korozyon olayının temel mekanizmasına diğer taraftan da inhibitörden kaynaklanan yüzey filmi oluşumlarının geciktirilmesine bağlanabilir.

2. Korozyon hızının zamanla azalması ve giderek sabit bir değere yaklaşması inhibitörden kaynaklanan yüzey filminin yerleşerek

etkinlik kazanması için gerekli süreyi yansıtmaktadır. Bu süre, doğaldır ki, sıcaklıkla artmaktadır.

3. Frenlenmemiş çözeltiler içinde görülen korozyon hızı değişimi ise yatışkan durum için gerekli olan yüzey kabalaşması ile ilintilidir.

4. Çözeltileri frenleyerek elde edilen yıkayıcılar korozyon etkinliklerini önemli ölçüde yitirmekte ve yıkanan yüzeyler üzerindeki korozyon tahribatı 1/500'e kadar varan oranlarda azalmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Klein, H.A., and Atwood, K.L., "Chemical Cleaning of Utility Boilers", Presented

at the American Power Conference, Chicago, Illinois, April 14-16, 1964.

2. Doruk, M., "Sıcaklık Su ve Buhar Hazırlama Tesislerinin Korozyon Ürünlerinden Yıkınması", TÜBİTAK MAG Proje No: 199/A, Nisan, 1971.
3. "Corrosivity of Solvent Systems for Removing Water-Formed Deposits", ASTM Standards 1980, Part 30, "Water", Published by American Society for Testing and Materials, pp. 1192-1199.
4. "Evaluation of Inhibitors to Prevent Corrosion of Metals by Acid Cleaning Methods", Report by Acid Cleaning Committee T-8, Materials Protection, 1, May, 1962, pp. 107-117.

Tablo 1 Kimyasal yıkama çözeltileri ve yıkama güçleri [1]

YIKAMA ÇÖZELTİSİ	Oransal Yıkama Gücü* (Baz = 100)
% 5 Hidroklorik asit	100.00
% 3 Fosforik asit	2.43
% 19 Fosforik asit	15.15
% 3 Sitrik asit	21.82
% 3 Formik-hidroasetik asit	33.94
% 6 Amonyum EDTA	15.15
% 12 Sodyum EDTA	15.75

Tablo 2 Deney sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması

Sıcaklık, °C	KOROZYON HIZI, mils/saat*	
	Deneyler	Literatür [4]
65	0.00223 **	0.00323 **
70	0.00279 **	-
75	0.00266 **	-
80	0.0038 ***	0.0052 ***
85	0.0048 ***	-

* mils/saat = 0.0254 mm/saat

** İnhibitör % 0.1 (hacim olarak)

*** İnhibitör % 0.2 (hacim olarak)

* Fe_3O_4 Çözme gücü olarak değerlendirilmiştir.