

Elektrochemiczne badania korozyjne w instalacjach geotermalnych

Jacek Banaś¹, Bogusław Mazurkiewicz¹, Wojciech Solarski¹



J. Banaś



B. Mazurkiewicz



W. Solarski

Electrochemical investigation of corrosion in geothermal plants. Prz. Geol., 58: 626–630.

Abstract. Electrochemical investigations were carried out in the two geothermal plants exploiting low and high mineralized water (Geotermia Podhalańska and Geotermia Stargard). Investigation embraces monitoring of steels and alloys rate of corrosion based on linear polarisation resistance method (LPR), electrochemical polarisation measurements using linear sweep voltammetry (LSV) as well as technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical properties of water (pH and E_h) were also measured. On the basis of LPR method the influence of chromium on corrosion rate was established. It was also determined that rate of corrosion on the level of 0.05 mm/year is reached when the Cr content in steel is

higher than 5%. LSV measurement indicated slowdown of the anodic dissolution rate and increase of breakdown potential as effect of enrichment of the corrosion product layer in chromium. Comparison of various types of the electrochemical investigations indicates that salination of the geothermal water is minor factor in the corrosion of steels.

Keywords: corrosion in geothermal water, electrochemical investigation, chromium steel

Korozja systemów geotermalnych, która jest procesem elektrochemicznym zachodzącym przy udziale składników mineralnych wody, jest szeregiem sprzężonych reakcji utleniania i redukcji. Procesom redukcji mogą podlegać niektóre aniony pochodzące z rozpuszczonych soli oraz gazy zawarte w wodzie. Z badań różnych autorów (Banaś i in., 2005, 2006 i 2007; Łukaszyk i in., 2008) wynika, że głównymi czynnikami korozyjnymi wody w warunkach beztlenowych są dwutlenek węgla i siarkowodór. Korozja zachodzi z udziałem niezdysonowanych cząsteczek CO₂ i H₂S zgodnie z mechanizmem przedstawionym przez Więckowskiego i in. (1983). Szybkość korozji może być hamowana przez warstwę jej produktów w formie siarczków i węglanów. Również składniki stopowe stali mogą być przyczyną tworzenia się warstewek anodowych ograniczających szybkość tego procesu. Znajomość anodowej charakterystyki metalu jest zatem podstawową informacją o podatności na korozję i możliwości ograniczenia jej przez tworzące się warstewki. Badania przeprowadzone w instalacjach geotermalnych dostarczają bardziej wiarygodnych informacji niż pomiary modelowane w laboratorium. Trudność pomiarów przemysłowych polega na konieczności budowy specjalnych stacji w obrębie instalacji oraz uwzględnieniu warunków technicznych takich jak: wysokie ciśnienie, temperatura i duży przepływ liniowy wody.

Badania z zastosowaniem technik elektrochemicznych (LPR – *Linear Polarisation Resistance*, czyli oporu polaryzacji liniowej) pozwalają wyznaczyć i monitorować szybkość korozji w instalacji geotermalnej (Banaś i in., 2004) oraz prowadzić selekcję materiałów odpornych na korozję. Metoda polaryzacji, w której odpowiedź prądowa dla danej wartości potencjału określa szybkość procesu, w opisywanym przypadku metoda LSV (*Linear Sweep Voltammetry*, czyli woltamperometrii liniowej), daje pogląd o możliwości przebiegu reakcji utleniania metalu (obszar anodowy)

i redukcji depolaryzatorów (obszar katodowy), którymi w wodzie geotermalnej są CO₂ i H₂S. Badania elektrochemiczne spektroskopii impedancyjnej (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) umożliwiają z kolei określenie kinetyki reakcji przy danej wartości potencjału. Zastosowanie specjalnych, odpornych na temperaturę i ciśnienie czujników elektrochemicznych pozwala zmierzyć rzeczywiste wartości pH i potencjału redoks wody geotermalnej przy temperaturze, ciśnieniu i szybkości przepływu charakterystycznych dla danej instalacji. Parametry te są także istotne dla określenia warunków tworzenia się osadów korozyjnych i wypadania trudno rozpuszczalnych osadów z wody (czyli kolmatacji).

Metodyka badań

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w dwóch stacjach pomiarowych znajdujących się w Geotermii Podhalańskiej (GP) i Geotermii Stargard (GS) i eksploatujących nisko i wysoko zmineralizowane wody geotermalne. Mineralizacja ogólna wody w GP wynosi 2,332 g/dm³, w tym NaCl 0,748 g/dm³, a w GS – 113,8 g/dm³, w tym NaCl – 104,0 g/dm³. Skład gazów w wodzie geotermalnej po dekompresji podano w tabeli 1.

W stacjach monitorowania szybkości korozji i właściwości fizykochemicznych wykonano:

- monitoring szybkości korozji stali handlowych i stopów Fe-Cr metodą pomiaru oporu polaryzacji liniowej (LPR);
- badania elektrochemiczne stopów Fe-Cr (woltamperometria liniowa – LSV, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna – EIS);
- badania własności fizykochemicznych wody (pH, E_h).

Badania prowadzono na stalach handlowych oraz stopach zawierających chrom w przedziale 0–22%, nikiel 0–11%, molibden 0–3%, o składzie podanym w tabeli 2. Badania obejmowały także żelazo armco i stopy Fe-Cr o zawartości 1, 3 i 5% chromu.

¹Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; jbs@agh.edu.pl

Wyniki pomiarów

Badania szybkości korozji w instalacjach GP i GS prowadzono metodą LPR przez ponad rok w celu określenia wpływu składników stopowych stali. Średnią szybkość korozji w relacji do zawartości chromu w stali przedstawiono na rycinie 1. Badania wykonywano w obu zakładach w wodzie za otworem wydobywczym (przed wymiennikiem ciepła) i w stacji pomp – przed otworem zatłaczającym. W schłodzonej do temperatury 50–55°C wodzie w GP szybkość korozji stali konstrukcyjnej jest wyższa niż w wodzie solankowej w GS.

Dodatek nawet niewielkich ilości chromu powoduje obniżenie szybkości korozji w obu instalacjach, ale efekt ten jest mniejszy w wodzie solankowej. Dla istotnej poprawy odporności korozyjnej niezbędne staje się użycie stali o zawartości chromu powyżej 9%.

Obniżenie szybkości korozji do poziomu 0,05 mm/rok w wodzie niezasolonej (GP) osiąga się przy zawartości chromu w stali powyżej 5%. W wodach solankowych (GS) takiej szybkości korozji nie można uzyskać nawet w przy-

padku stali wysokostopowych, zawierających 18% chromu. Dodatek molibdenu, który stabilizuje warstewki pasywne stali chromowej, przy zawartości co najmniej 2%, obniża szybkość korozji do wartości ok. 0,08 mm/rok (ryc. 2).

Wyniki badań przeprowadzonych techniką LSV w obu instalacjach przemysłowych zamieszczono na rycinach 3 i 4. Przebiegi polaryzacji stopów w instalacji GP wykazują obniżenie szybkości anodowego roztwarzania i wzrost potencjału przebicia, spowodowane zwiększeniem zawartości chromu w stopie. W wodzie zasolonej polaryzację anodową charakteryzuje potencjał przebicia, który rośnie stopniowo ze wzrostem zawartości chromu, osiągając wartość wyższą o ok. 0,2 V dla stopu zawierającego 5% chromu. Występowanie histerezy i przejście w obszar polaryzacji katodowej przy potencjale odpowiadającym potencjałowi żelaza świadczą o niestabilności warstewki. W tym przypadku nie jest to potencjał repasywacji, ponieważ warstewki tworzące się na stalach o tej zawartości chromu nie mają charakteru warstewek pasywnych. Pozytywnym efektem dodatku chromu jest znaczne obniżenie gęstości prądu przy małej polaryzacji anodowej. Analogicznie, krzywe katodowe stopów z chromem charakteryzują się niższymi niż żelazo gęstościami prądu. Dużo niższy poziom zasolenia wody w GP skutkuje mniej stromym przebiegiem krzywej polaryzacji – zarówno w obszarze katodowym, jak i anodowym (ryc. 4). Współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej anodowej ($di/dV = 5,4$) wzrasta w tym przypadku wolniej niż dla GS ($di/dV = 16,1$), co świadczy o mniejszej szybkości destrukcji warstewki przy małym stężeniu jonów chlorkowych. Warstewki na stalach o wyższych zawartościach chromu charakteryzuje większa stabilność.

Tab. 1. Skład gazów w wodzie geotermalnej po dekompresji
Table 1. Content of gases in geothermal water after decompression

Zakład geotermalny Geothermal plant	Główne składniki gazów [% mol.] Major components of gases [mol %]					Zawartość H ₂ S [% mol.] H ₂ S content [mol %]
	N ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	He	
	Geotermia Podhalańska (GP)	51,1	25,7	0,0	23,2	
Geotermia Stargard (GS)	51,4	28,5	18,7	0,8	0,6	<0,01

Tab. 2. Skład chemiczny badanych stopów
Table 2. Chemical composition of tested alloys

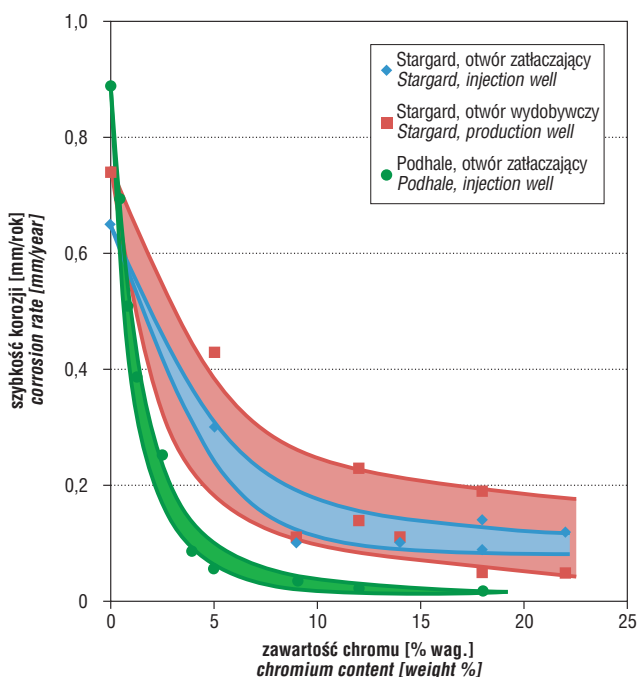
Znak stali Polish standard grade	Nr stali Steel No.	Skład chemiczny [% wag.] Chemical composition [weight %]								
		Cr	Ni	Mo	V	Mn	C	Si	P	S
St 37	1	0,0517	0,0176	0,0012	<0,0005	0,995	0,174	0,448	0,0160	0,0108
15HM	2	0,771	0,186	0,406	<0,0005	0,443	0,167	0,260	0,0070	0,0036
L-80-1	3	0,89	0,01	–	–	0,63	0,31	0,23	0,02	0,01
10H2M	4	2,04	0,151	0,972	<0,0005	0,414	0,122	0,261	0,0117	0,0037
15GH3M	5	3,10	0,141	1,0	0,239	0,547	0,16	0,099	0,0067	0,0034
15H4M	6	4,10	0,12	0,77	<0,0005	0,31	0,14	0,21	0,015	0,005
15H5M*	7	5,30	0,18	0,87	<0,0005	0,32	0,14	0,12	0,016	0,005
15H9M**	8	9,00	0,21	0,92	0,059	0,49	0,15	0,52	0,034	0,034
20H12M1F	9	11,50	0,644	0,987	0,292	0,286	0,217	0,360	0,0203	0,0030
0H13N2	10	13,13	1,7	0,02	0,02	0,86	0,06	0,71	0,01	0,01
0H14N3M	11	14,22	3,16	0,34	0,02	0,43	0,06	0,86	0,01	0,01
00H18N11M2	12	17,56	10,27	2,05	0,09	2,27	0,04	0,41	0	0
1H18N9	13	17,82	8,03	0,254	0,0628	1,31	0,11	0,536	0,0260	0,0024
0H22N5M3	14	22,17	5,49	3,11	0,06	1,09	0,05	0,44	0	0

*Stal o znaku 15H5M odpowiada składowi stali P5 wg ASTM A 335

*15H5M steel corresponds to the composition of P5 steel according to ASTM A 335

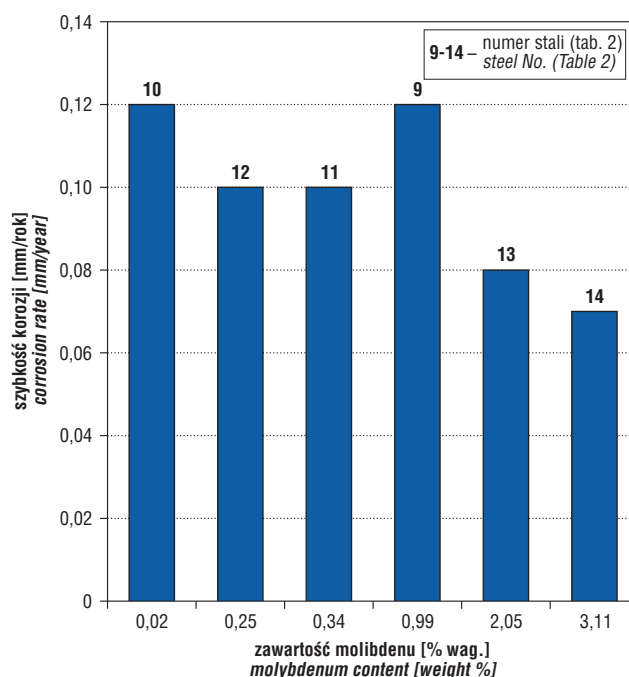
**Stal o znaku 15H9M odpowiada składowi stali P91 wg ASTM A 335

**15H9M steel corresponds to the composition of P91 steel according to ASTM A 335



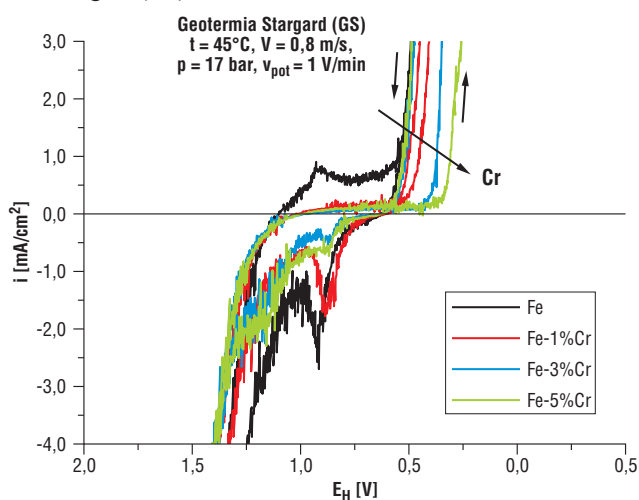
Ryc. 1. Wpływ zawartości chromu w stali na szybkość korozji w warunkach eksploatacyjnych GS i GP

Fig. 1. Influence of chromium content on corrosion rate of steel in geothermal water of the Geotemia Podhalańska (GP) and Geotemia Stargard (GS)



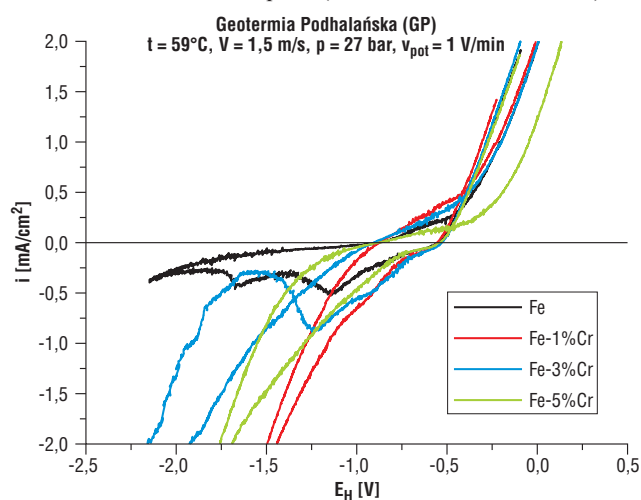
Ryc. 2. Wpływ zawartości molibdenu na szybkość korozji stali chromowych w instalacji przemysłowej GS (numery stali jak w tab. 2)

Fig. 2. Influence of molybdenum content on corrosion rate of chromium steel in the GS plant (steel numbers as in Table 2)



Ryc. 3. Wpływ zawartości chromu na polaryzację stopów 0–5% Cr w instalacji GS

Fig. 3. Influence of chromium content on polarisation of iron alloys containing 0–5% Cr in the GS plant



Ryc. 4. Wpływ zawartości chromu na polaryzację stopów 0–5% Cr w instalacji GP

Fig. 4. Influence of chromium content on polarisation of iron alloys containing 0–5% Cr in the GP plant

Badania kinetyki procesów korozji można prowadzić z zastosowaniem technik zmiennoprądowych w szerokim przedziale częstotliwości dla określonej wartości potencjału. Pomiary EIS prowadzone przy potencjale korozyjnym metalu przedstawiono w formie diagramu Nyquista, podającego relację urojonej i rzeczywistej składowej impedancji (ryc. 5 i 6). Badania przeprowadzono w instalacjach GS i GP dla dwuskładnikowych stopów żelaza, zawierających 1, 3 i 5% Cr, w których koncentracja jonów chlorokowych wynosiła odpowiednio 68 i 0,5 g/dm³. Diagramy na rycinach 5 i 6 przedstawiają wpływ chromu na impedancję układu. Z wykształconych półokręgów można wnosić o wartości impedancji rzeczywistej, określającej impedancję przeniesienia ładunku przez warstwę produktów korozji

(obszar aktywacyjny procesu). W obu przypadkach stwierdzono, że dodatek chromu zwiększa wartość impedancji. Pojawienie się dla stopu z zawartością 5% Cr skośnego odcinka (impedancji Warburga, ryc. 6) wskazuje na udział składowej dyfuzyjnej w ogólnej szybkości korozji (Ramelt & Reinhard, 1995; Diard i in., 1999; Krakowiak i in., 2005). Stromość krzywej dla widma stopu Fe-5%Cr w solance z GS (ryc. 5) może świadczyć o dominującej roli transportu poprzez warstwę produktów korozji w ośrodku o dużej lepkości, jakim jest właśnie stężona solanka. Wydaje się mało prawdopodobne, aby to widmo mogło być interpretowane jako widmo warstwek pasywnych wobec zbyt małej zawartości chromu i dużego stężenia czynnika kompleksującego, czyli jonów chlorokowych.

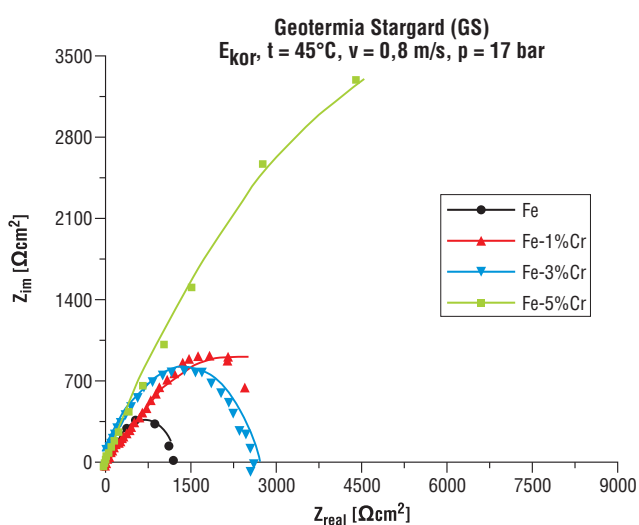
Wzrost odporności korozyjnej stopów zawierających chrom jest związany ze wzbogaceniem warstewki produktów korozji w ten pierwiastek. Dlatego też w stopie zawierającym 5% Cr jego koncentracja jest dwukrotnie większa w warstewce niż w nim samym (ryc. 7). Stwierdzenie to oparto na analizie składu produktów korozji metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDX).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) dla handlowych stali 15H5M (nr 7, tab. 2) stwierdzono, że wzbogacenie warstewki produktów korozji w chrom jest jeszcze wyższe. Stosunek chromu do żelaza, który w stopie wynosi 1:18, w warstewce wzrasta do wartości 1:1, 4:3 i 5,5:3 (stosunek atomowy z ryc. 8).

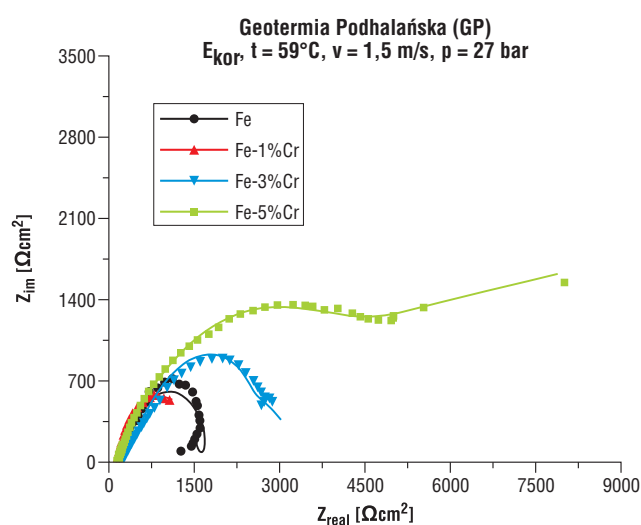
Oprócz składu chemicznego stali, także obróbka cieplna wpływa na elektrochemiczne własności stopu. Na rycinie 9 przedstawiono przebieg polaryzacji stopu Fe-5%Cr w wodzie z GP. Analizując wpływ obróbki cieplnej, można

stwierdzić, że warstewka na stopie po obróbce polegającej na normalizacji w temperaturze 950°C i odpuszczaniu przez 0,5 godz. na powietrzu zachowuje stabilność w długim przedziale potencjału, podczas gdy w pozostałych przypadkach następuje przebiecie warstewki już przy potencjale ok. -0,8 V. Potwierdzeniem badań laboratoryjnych były pomiary grawimetryczne szybkości korozji, wykonane w instalacji przemysłowej. Rycina 10 przedstawia stopień skorodowania próbki stali handlowej o zawartości 5% Cr po obróbce cieplnej wg ryciny 9. Najkorzystniejszą obróbką cieplną także w tym przypadku jest normalizacja w temperaturze 950°C i odpuszczanie w ciągu 0,5 godz. na powietrzu.

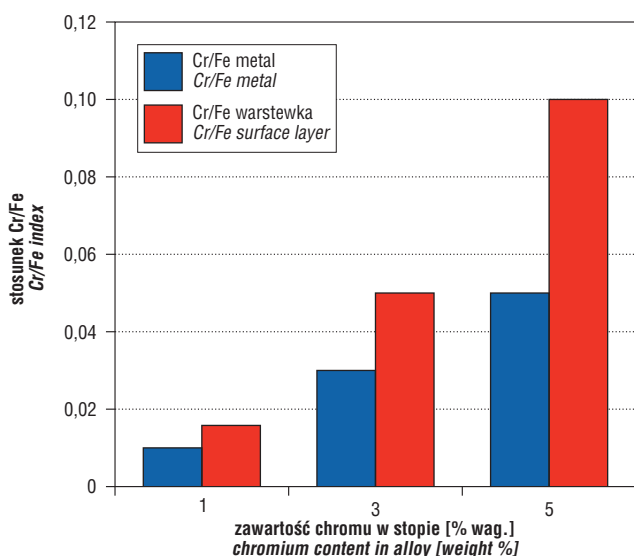
Pomocne w interpretacji badań korozyjnych są pomiary *in situ* pH i potencjału redoks E_h wód geotermalnych. Stwierdzono, że wartość pH wody w instalacji GP, mierzonego z korekcją temperatury, wynosi 5,5. Zmierzone w analogiczny sposób pH wody w GS wyniosło 5,7. Jednak nie tylko pH wody geotermalnej decyduje o szybkości



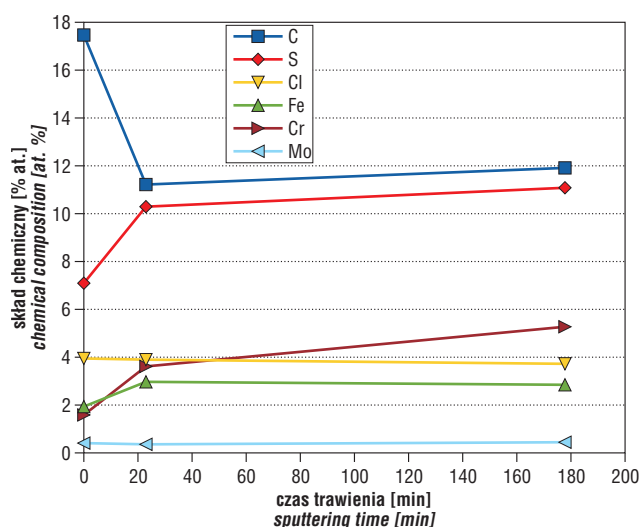
Ryc. 5. Wpływ chromu na widmo EIS stopów Fe-Cr. Pomiary wykonane *in situ* przy potencjale korozyjnym w instalacji GS
Fig. 5. Influence of chromium on EIS spectra of Fe-Cr alloys. Measurements made *in situ* at the corrosion potential in the GS plant



Ryc. 6. Wpływ chromu na widmo EIS stopów Fe-Cr. Pomiary wykonane *in situ* przy potencjale korozyjnym w instalacji GP
Fig. 6. Influence of chromium on EIS spectra of Fe-Cr alloys. Measurements made *in situ* at the corrosion potential in the GP plant



Ryc. 7. Relacja chromu do żelaza w warstewce i w stopach Fe-Cr na podstawie analizy składu warstewki metodą EDX
Fig. 7. Cr/Fe index in the surface layer and in the Fe-Cr alloys based on EDX analysis

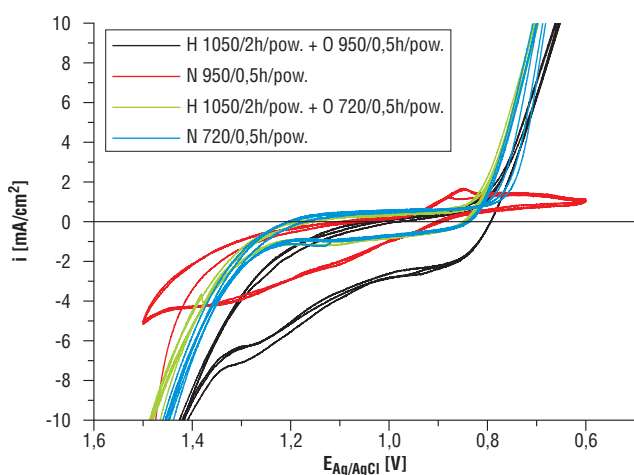


Ryc. 8. Skład warstewki produktów korozji stali 15H5M (nr 7) na przekroju poprzecznym w oparciu o pomiary XPS po ekspozycji w GS. Próbkę trawiono jonami Ar^+ o energii 3 keV
Fig. 8. XPS analysis of corrosion products on cross-section of 15H5M steel (No. 7) after exposition in the GS plant and sputtering by 3 keV Ar^+ ions

korozji, a przede wszystkim obecność CO_2 i H_2S , które tworzą środowisko korozyjne, określane w literaturze przemysłu wydobywczego ropy i gazu terminem *sour corrosion*. Zmierzone wartości potencjałów redoks w obu instalacjach były zbliżone i wynosiły odpowiednio -200 i -215 mV względem normalnej elektrody wodorowej (NEW). Mała różnica wartości E_n dowodzi, że duże zasolenie wody w GS nie wpływa na potencjał redoks oraz że szybkość korozji limitowana reakcją katodową powinna być na zbliżonym poziomie.

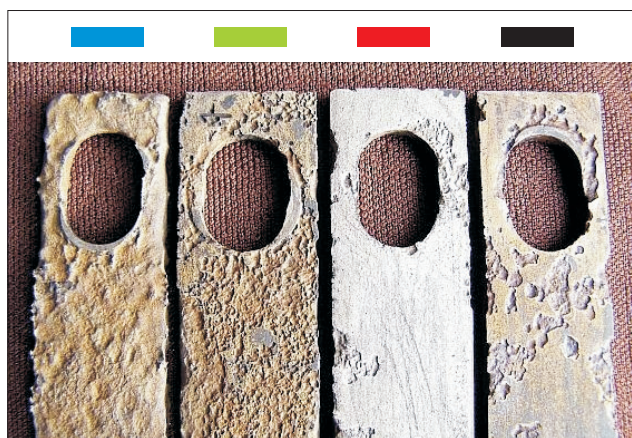
Podsumowanie

Zastosowanie elektrochemicznych metod pomiarowych umożliwia monitorowanie szybkości korozji. Metody te są szybkimi sposobami oceny i porównywania odporności korozyjnej stali. Przy użyciu techniki LPR przeprowadzono klasyfikację korozyjną stali *in situ* w warunkach eksploatacyjnych Geotermii Podhalańskiej i Geotermii Stargard. Odporność korozyjna stali zależy od zawartości chromu, przy czym wzrost ilości chromu powoduje zmniejszenie



Ryc. 9. Wpływ obróbki cieplnej na własności elektrochemiczne stopu Fe-5%Cr w wodzie w GP (H – hartowanie, O – odpuszczanie, N – normalizacja)

Fig. 9. Influence of heat treatment on electrochemical properties of Fe-5%Cr alloy in geothermal water from the GP plant (H – quenching, O – tempering, N – normalization)



Ryc. 10. Wpływ obróbki cieplnej na korozję stali 15H5M (nr 7) w stacji badań korozyjnych GP (barwami oznaczono rodzaj obróbki cieplnej wg ryc. 9)

Fig. 10. Influence of heat treatment on corrosion of 15H5M steel (No. 7) in the GP corrosion station (color denotes kind of heat treatment as given in Fig. 9)

szybkości korozji. Aby szybkość korozji stali w wodach z GP nie przekraczała $0,05$ mm/rok, należy stosować stale zawierające co najmniej 5% chromu. W przypadku solanki z GS, aby ograniczyć szybkość korozji do $0,08$ mm/rok, należy stosować stale zawierające dodatkowo molibden w ilości ok. 3%. Spośród stali handlowych zadowalającą odporność korozyjną ma stal 15H9M (nr 8, tab. 2). Zmniejszenie szybkości korozji stali wynika z tworzenia się stabilnej warstewki produktów korozji wzbogaconej w chrom. Może ona przejść w warstewkę o charakterze pasywnym przy zawartości chromu powyżej 14%. Pogorszenie własności ochronnych występuje w wodzie zawierającej dużą ilość kompleksujących jonów chlorkowych. Wpływ zawartości chromu był badany na dwuskładnikowych stopach Fe-Cr w pomiarach polaryzacyjnych wykonanych *in situ*. Wzrost zawartości chromu powoduje większą stabilność warstwy anodowej, wyrażającą się mniejszą gęstością prądu anodowego i większym potencjałem przejścia warstwy. Wzrost trwałości warstewek potwierdzają pomiary EIS, w których ze wzrostem zawartości chromu rośnie wartość impedancji rzeczywistej, impedancji przeniesienia ładunku. Mikrostruktura stali, która zależy od obróbki cieplnej, wpływa na szybkość korozji stali. Największą odporność korozyjną posiadają stale po obróbce cieplnej polegającej na normalizacji w temperaturze 950°C i odpuszczaniu w ciągu $0,5$ godz. na powietrzu.

Praca została wykonana w ramach projektu nr R15 050 02 i 104/ERA-NET/2008.

Literatura

- BANAŚ J., GÓRECKI W., KURZYDŁOWSKI K., MAZURKIEWICZ B., PAWLIKOWSKI M., ROŻNIATOWSKI K. & SOLARSKI W. 2006a – Corrosion and passivity of iron alloys in geothermal water. [In:] Świątkowski K. (ed.) Research in Polish metallurgy at the beginning of XXI century. Com. of Metall. of the Pol. Acad. of Sci. Kraków, Akapit: 181–198.
- BANAŚ J., LELEK-BORKOWSKA U., MAZURKIEWICZ B. & SOLARSKI W. 2007 – Effect of CO_2 and H_2S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water. *Electrochim. Acta*, 52: 5704–5714.
- BANAŚ J., MAZURKIEWICZ B. & SOLARSKI W. 2005a – Problemy materiałowe i dobór tworzyw odpornych na korozję w systemach geotermalnych na przykładzie Geotermii Podhalańskiej S.A. [W:] Wójcik W. (red.) Zrównoważone systemy energetyczne: nowe kierunki wytwarzania i wykorzystania energii. Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin: 141.
- BANAŚ J., MAZURKIEWICZ B., SOLARSKI W. & PAWLIKOWSKI M. 2004 – Korozja stali zawierających chrom w wodzie geotermalnej. *Ochrona przed korozją*, 47: 235–239.
- BANAŚ J., MAZURKIEWICZ B., SOLARSKI W. & PAWLIKOWSKI M. 2005b – Corrosion of chromium alloyed steel and cast iron in aggressive geothermal water. *Surface Engineering*, 2A: 21–26.
- BANAŚ J., PAWLIKOWSKI M., GÓRECKI W., KURZYDŁOWSKI K., MAZURKIEWICZ B. & SOLARSKI W. 2006b – Problemy związane z korozją materiałów konstrukcyjnych i wytrącaniem się osadów w wodach geotermalnych. [W:] Górecki W. (red.) Atlas zasobów geotermalnych formacji mezozoicznej na Niżu Polskim. Kraków: 103–115.
- DIARD J.P., GORREC B. & MONTELLA C. 1999 – Linear diffusion impedance. General expression and applications, *Journ. Electroanal. Chem.*, 471: 126–131.
- KRAKOWIAK S., DAROWICKI K. & ŚLEPSKI P. 2005 – Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit-preinitiation state. *Electrochim. Acta*, 50: 2699–2704.
- ŁUKASZCZYK A., MAZURKIEWICZ B., SOLARSKI W. & BANAŚ J. 2008 – Corrosion of low chromium steels in geothermal water. [In:] EUROCORR 2008: The European corrosion congress: Managing corrosion for sustainability. Edinburgh: 478.
- RAMMELT U. & REINHARD G. 1995 – Impedance analysis of conversion layer on iron. *Electrochim. Acta*, 40: 505–511.
- WIĘCKOWSKI A., GHALI E., SOBKOWSKI J. & SZKLARCZYK M. 1983 – The behaviour of iron electrode in CO_2 -saturated neutral electrolyte. *Electrochemical study. Electrochim. Acta*, 28: 1619–1626.

Praca wpłynęła do redakcji 9.03.2010 r.
Po recenzji akceptowano do druku 26.04.2010 r.