14-81 TS

STFI NYTT träteknik och skivor

Marianne Björklund Jansson, STFI
Anders Thorén, Korrosionsinstitutet

Korrosivitet hos bakvatten från tillverkning av fiberskivor

STFI-meddelande serie B nr 578

Detta digitala dokument skapades med anslag från

Stiftelsen Nils och Dorthi Troëdssons forskningsfond

Korrosionsproblemen ökar vid systemslutning

Korrosionshastigheter i bakvatten från fiberskivefabriker med olika slutningsgrad har jämförts. Vid försöken studerades också inverkan av bakvattnens pH, och koncentrationen av klorid, sulfat och organiska syror. I undersökningen ingick dels kolstål, dels två rostfria stål, motsvarande ungefär SS 2302 (13 % kromstål) och SS 2330 (18/8-stål). Resultaten kan vara relevanta även för bakvatten från oblekt termomekanisk massa och slipmassa för papper, vilka har en liknande kemisk sammansättning.

Korrosiviteten mättes dels genom viktförlustmätningar, dels genom upptagande av polarisationskurvor, dvs potentialströmtäthetskurvor. Dessutom testades ett direktvisande instrument för mätning av korrosionshastighet enligt polarisationsresistansmetoden.

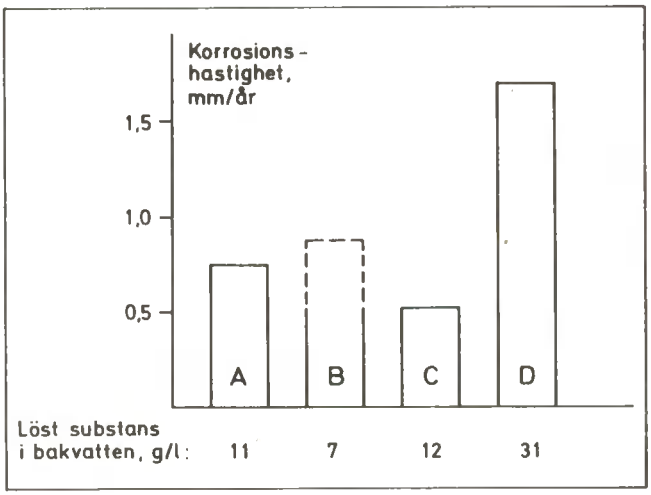
Vid jämförbara pH-värden och temperaturer har bakvatten från fabriker med högre slutningsgrad påtagligt högre korrosivitet mot kolstål. Detta antyder att någon eller några komponenter från veden har ett påtagligt inflytande över korrosiviteten. Tillsats av organiska syror såsom ättiksyra eller myrsyra gav dock ingen ökad korrosion. Snarare tycks dessa syror vid pH-värden över pK_A-värdet, för myrsyra 3,8 och för ättiksyra 4,8, ha en korrosionsinhiberande effekt.

För kolstål erhölls en väntad ökning av korrosionshastigheten med sjunkande pH-värden inom det studerade intervallet från pH 3,2 tilll 5,0. För de rostfria stålsorterna uppmättes däremot en ökad korrosionsrisk, dvs en lägre genombrottspotential, vid ökande pH-värden inom intervallet pH 3,0 till 7,0. En trolig förklaring till detta oväntade fenomen är att bakvattnen innehåller extraktivämnen av t ex katekol- eller pyrogalloltyp, dvs med två närliggande fenolgrupper. Sådana extraktivämnen är kända för sin korrosiva verkan, speciellt i alkalisk miljö, där de bildar mycket stabila kelatkomplex med järn. Extraktivämnen av denna typ är vanligt förekommande i ved och framför allt i bark.

En ökning av kloridhalten i bakvattnet från 18 till 43 mg/l hade ingen större effekt på korrosiviteten mot de rostfria stålen. En ökning till 93 mg/l medförde dock en kraftig sänkning av genombrottspotentialen, dvs en ökad risk för punktfrätning.

Rapporten vänder sig i första hand till processtekniker och beslutsfattare inom området tillverkning av fiberskivor och mekanisk massa.

Kontaktperson är Marianne Björklund Jansson.



Korrosionshastigheter för kolstål, enligt polarisationsresistansmetoden, i bakvatten från fyra svenska fiberskivefabriker. Bakvattnens pH varierar från 3,7 till 4,6. Fabrik D har det mest slutna bakvattensystemet och därmed den högsta mängden löst vedsubstans i bakvattnet. Den låga korrosionshastigheten i fabrik C kan bero på att denna fabrik i motsats till de övriga använder barkfri råvara. Korrosionshastigheten i fabrik B var vid viktförlustmätningar lika stor som i fabrik C.

Nyckelord:
corrosion,
corrosion tests,
closed systems,
fiber building board,
hardboards,
mechanical pulping,
stainless steel,
steel white water

Marianne Björklund Jansson, STFI
Anders Thorén, Korrosionsinstitutet

KORROSIVITET HOS BAKVATTEN FRÅN TILLVERKNING AV FIBERSKIVOR

STFI-meddelande serie B nr. 578

Innehållsförteckning

		sid
1.	Inledning	4
2.	Allmänt om korrosion och korrosionsmätning	5
3.	Experimentellt	10
	studerade stålprov	10
	viktförlust	10
	polarisationsresistens	11
	polarisationskurvor	11
4.	Sammansättning av studerade bakvatten och korrosiva extraktivämnen i ved.	13
5.	Resultat och diskussion	17
5.1	Kolstål	17
	exponering i fabrik	19
	inverkan av pH och kloridjoner	20
	inverkan av organiska syror	20
	inverkan av systemslutning	21
5.2	Rostfria stål	22
	polarisationsresistens	22
	inverkan av pH och sulfat	22
	inverkan av klorid och organiska syror	26
6.	Sammanfattade slutsatser	28
7.	Referenser	29

Stockholm i juli 1981 (FS B:79)

1. INLEDNING

I samarbete med Korrosionsinstitutet har bakvatten från fyra svenska fiberskivefabriker med olika slutningsgrad samt bakvatten från en helsluten fransk fiberskivefabrik testats med avseende på korrosiviteten mot kolstål och mot två rostfria stål, ett härdat 13 % kromstål och ett 18/8 stål, ungefär motsvarande SS 2302 resp. SS 2330.

Avsikten har varit dels att kartlägga hur olika komponenter i bakvattnet påverkar korrosiviteten, dels att jämföra bakvatten från fabriker med olika slutningsgrad.

Vid systemslutning ökar både halten löst vedsubstans i bakvattnet och bakvattentemperaturen, vilket medför en ökad risk för korrosionsangrepp. Dessutom ökar risken för beläggningar på utrustning, som t ex inloppslådor och pressplåtar, vilket ökar risken för s k avlagringskorrosion. Både oorganiska joner, t ex klorid och organiska föreningar, främst från vedens extraktivämnen, bidrar till bakvattnets korrosivitet. Förekomsten av korrosiva extraktivämnen varierar mellan olika vedslag.

För utrustning som berörs av bakvatten används vanligen rostfria stål. Ett undantag är varmpressen för hårda och medelhårda fiberskivor, där kolstål används. Pressplattorna, med borrade kanaler för hetvatten, kan t ex ej tillverkas i rostfritt stål. För att minska korrosionsangreppen på pressbord, toppstycke och pressplattor kan dessa beläggas med rostfritt stål längs kanter och hörn, där angreppen är störst.

2. ALLMÄNT OM KORROSION OCH KORROSIONSMÄTNING

Korrosion är en elektrokemisk process, där anodreaktionen är en oxidation av metall till metalljoner, t ex:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$$

Vid närvaro av löst syre i svagt sura, neutrala eller alkaliska vatten är katodreaktionen i regel syrgasreduktion:

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$$

I sura lösningar är katodreaktionen istället vätgasutveckling:

$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$$

Olika typer av korrosionsangrepp förekommer. Kolstål angrips vanligen av allmän korrosion vid de pH-värden som är aktuella i fiberskivebakvatten dvs pH-värden mellan 3,5 och 5,0. Korrosionshastigheten ökar härvid med sjunkande pH-värden. Allmän korrosion innebär ett angrepp som förlöper med i stort sett samma hastighet över hela stålytan. Avfrätningen blir relativt jämn. Denna korrosionstyp ger oftast inga svårare skador på kort sikt men kan i vissa fall medföra driftstörningar genom stora mängder slam av korrosionsprodukter eller höga järnhalter i bakvattnet.

På kolstål kan vidare förekomma spaltkorrosion och avlagringskorrosion. Båda dessa typer orsakas av att koncentrationen av t ex syre i vattnet varierar över olika delar av metallytan. I en spalt, t ex ett flänsförband eller mellan pressbord och slitplåt i en fiberskivepress, finns ett närmast syrefritt stillastående bakvatten medan stålytan utanför spalten står i kontakt med ett strömmande syresatt bakvatten. Denna syregradient utgör därvid den drivande kraften för ett korrosionsangrepp som sker inne i spalten. Processen vid avlagringskorrosion är i princip densamma som ovan men "spalten" orsakas i detta fall istället av avlagringar.

Allmän korrosion motverkas av höjning av pH-värdet, sänkning av syrehalten i vattnet, genom användande av organiska eller oorganiska beläggningar på stålet eller genom användande av katodiskt skydd. Spaltkorrosion undviks i första hand genom att använda konstruktioner utan spalter. På motsvarande sätt undviks avlagringskorrosion genom att undvika avlagringar.

För att ett stål skall kallas rostfritt krävs en legering med minst 12 till 13 % krom. Vanliga är legeringar av järn innehållande 18 % krom och 8 % nickel, s k 18/8 stål. Inom cellulosaindustrin är också s k syrafast stål, dvs legeringar som dessutom innehåller 2,5 à 3 % molybden vanliga.

Rostfria stål har en hög beständighet mot korrosion p g a förekomsten av en oxidfilm, en s k passivfilm, på stålytan. Denna film som bildas vid närvaro av krom i stålet är mycket tunn och tät och ger ett mycket effektivt skydd för den underliggande metallen. Emellertid är passivfilmen känslig dels för mycket låga pH-värden, t ex pH 0, då en upplösning sker av oxidfilmen varvid stålet kan utsättas för allmän korrosion, dels för lokala genombrott där vissa anjoner som t ex klorid förmår penetrera passivfilmen och orsaka s k punktfrätning. Denna korrosionstyp kan inträffa i sura, neutrala och alkaliska vatten och risken för angrepp kan sägas vara proportionell mot halten av den korrosiva jonen. På rostfria stål förekommer även spaltkorrosion. Denna korrosionstyp är i princip likartad den spaltkorrosion som sker på kolstål, men förutom variation i syrehalt mellan lösningen i spalten och utanför denna krävs också ett pH-värde hos lösningen inne i spalten som är så lågt att passivfilmen löses upp.

För punktfrätningsangrepp är pH-värdet däremot av mindre betydelse. Istället är koncentrationen av kloridjoner och andra halogenider avgörande. Laboratorieförsök med 18/8-stål har visat att 4 % natriumkloridlösning ger de flesta och djupaste angreppen mellan pH 4 och 8 (1). I sura lösningar angrips då de lägst legerade rostfria stålen av allmän korrosion eller ett mellanting av allmän korrosion och punktfrätning, medan de högre legerade punktfräts

kraftigare i sur än i neutral lösning. Molybden som ingår i syrafast stål är det legeringsämne som mest hämmar punktfrätning.

Både allmän korrosion och punktfrätning påskyndas vid förhöjd temperatur. Vid temperaturer över 80°C märks dock ofta en minskad korrosion orsakad av att syrehalten i vattnet sjunker.

Korrosionshastigheten vid allmän korrosion anges ofta i mm/år. När korrosionshastigheten är mindre än 0,1 mm/år brukar man anse materialet som beständigt. Vid korrosionshastigheter över 1,0 mm/år anses korrosionen som kraftig. Korrosionshastigheten kan enklast bestämmas genom viktförlustmätningar där vägda stålprover placeras t ex i bakvattensystemet i en fabrik. Efter en bestämd tid tas proverna upp och vägs på nytt efter rengöring från korrosionsprodukter.

För rostfria stål, där allmänkorrosionen är låg, är direktexponering av provplåtar och bestämning av viktförlust mycket tidskrävande. Exponeringstider på ett år och längre kan behövas. Risken för punktfrätning kan dock bestämmas snabbare genom okulärbesiktning av exponerade provplåtar. För att risken för spaltkorrosion skall kunna utvärderas används i dessa fall oftast provplåtar med en eller flera konstruerade spalter, t ex bildade med en plastprofil som ligger an mot plåten.

Det finns också i marknaden direktvisande instrument för mätning av korrosionshastighet. Ett sådant, Magna Corrator, har använts i denna undersökning och beskrivs närmare under Experimentellt. Mätprincipen för detta instrument brukar kallas linjär polarisationsresistans (2) och innebär en registrering av den ström som flyter när en låg likspänning, ca 30 mV, läggs på mellan två elektroder.

Ett annat sätt att utvärdera korrosionsbeteendet hos en metall är att registrera s k polarisationskurvor som anger sambandet mellan elektrodpotential och elektrodströmtäthet. Med en s k potentiostat förskjuts provets potential med konstant hastighet i anodisk

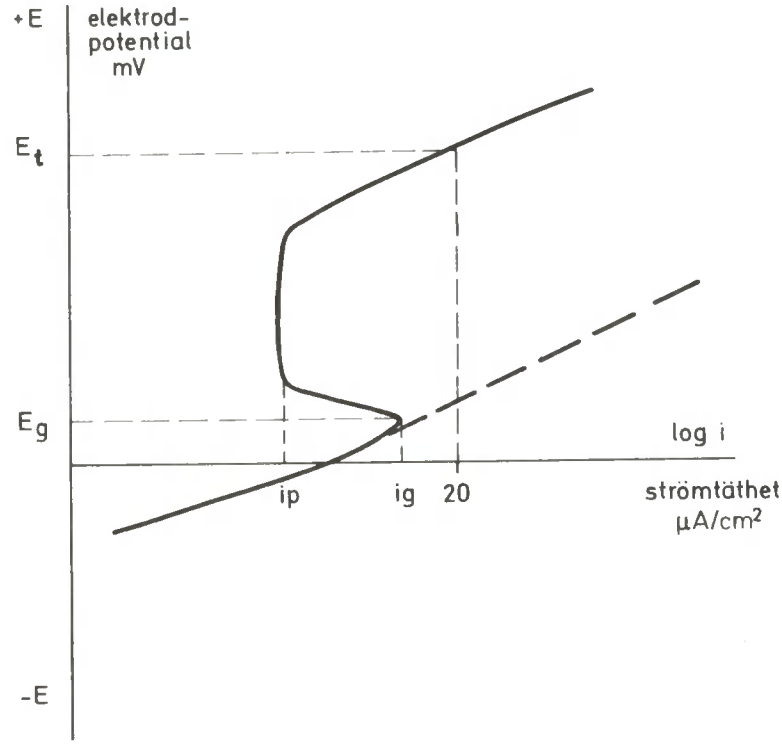
eller katodisk riktning under samtidig registrering av strömmen. De därvid erhållna kurvorna kallas anodiska resp. katodiska polarisationskurvor. För utvärdering av rostfria stål registreras vanligtvis endast anodiska polarisationskurvor. Exempel på anodiska polarisationskurvor ges i figur 1.

Den heldragna kurvan är karakteristisk för ett rostfritt stål i en sur elektrolyt, t ex 0,1 N svavelsyra, och visar att strömtätheten först ökar - stålet korroderar i aktivt tillstånd och avger lågvärda metalljoner - för att från en viss potential, den s k Fladepotentialen E_g, snabbt sjunka till ett lågt värde. Strömtätheten vid denna potential, passiveringsströmtätheten i_g, är ett mått på stålets förmåga att passiveras. Ju lägre i_g, desto lättare sker passiveringen. Då Fladepotentialen, E_g, har passerats erhålls den s k passivitetsströmtätheten i_p. Ju lägre denna ström är desto bättre är passivfilmens korrosionshämmande egenskaper. Vid en viss potential, genombrottspotentialen E_t, förmår passivfilmen inte längre skydda det underliggande stålet. Antingen sker lokala genombrott av passivfilmen, varvid punktfrätning initieras, eller så sker en mer allmän upplösning av passivfilmen, s k transpassivitet. Avståndet mellan Fladepotentialen, E_g och genombrottspotentialen E_t, det passiva områdets bredd, bör vara så stort som möjligt för att stålet skall besitta ett gott korrosionsmotstånd.

I denna rapport har genombrottspotentialen E_t definierats som den potential där strömtätheten överstiger 20 $\mu A/cm^2$. Genombrottspotentialen utgör ett mått på stålets punktfrätningsresistans. Ett högre värde på E_t innebär bättre motstånd mot punktangrepp. Detta gäller för punktfrätningens initiering, den fortsatta korrosionen bestäms emellertid även av andra faktorer (1).

Den streckade kurvan i figur 1 illustrerar korrosionsbeteendet hos en metall som inte utbildar passivitet. Strömtätheten ökar här hela tiden med ökande elektrodpotential.

I denna undersökning har polarisationskurvorna utvärderats med avseende på relativa förändringar, t ex jämförelse av två olika kloridhalter. Mer information om aktuella korrosionsförhållanden i bakvattensystemet kan fås om de på laboratoriet erhållna polarisationskurvorna kompletteras med bestämning av korrosionspotentialen för stålet under driftsförhållanden, dvs direkt i bakvattensystemet. Korrosionspotentialen beror dels på metallen dvs vilken metall det är fråga om och det tillstånd metallen befinner sig i, t ex förekomst av passivfilm, dels på lösningens sammansättning: pH, temperatur, syrehalt och halt av andra oxidationsmedel t ex klor eller hypoklorit. Om man känner denna potential, kan man ur polarisationskurvan för denna potential bestämma i vilket korrosionstillstånd stålet befinner sig, dvs om en passivfilm föreligger eller om punktfrätning kan antas förekomma.



Figur 1 Exempel på anodiska polarisationskurvor för en metall som utvecklar passivitet, t ex rostfritt stål (heldragen kurva) och en aktivt korroderande metall (streckad kurva)

3. EXPERIMENTELLT

Studerade stålprov

För viktförlustmätningar har använts kolstål SS 1147-42, för polarisationsresistansmätningar kolstål SS 1311 och rostfritt stål SS 2302 och vid upptagning av polarisationskurvor Avesta 393 HCR och Avesta 832 H. Tabell 1 visar analysvärden för de använda stålkvaliteterna. Som framgår av tabellen motsvarar det rostfria stålet SS 2302 i sammansättning Avesta 393 HCR. Ytegenskaperna kan dock variera något. Avesta 832 H motsvarar i sammansättning ungefär SS 2330.

Tabell 1. Sammansättning av använda stål

Beteckning		SS 1147-42	SS 1311	SS 2302	Avesta 393 HCR	Avesta 832 H
Analysvärden, %	C	0,08	0,12-0,15	0,09-0,15	0,12	0,10
	Mn	0,45	0,4-0,5	< 1	-	-
	P	0,03		-	-	-
	S	0,03		-	-	-
	N	0,008		-	-	
	Cr	-		12-14	13	17
	Ni	-		-		8
	Mo	-		-		-

Viktförlust

Viktförlustmätningar gjordes med fyra kolstålprov för varje bakvattenprov. Provplåtarna, med storleken 70x80x0,9 mm, placerades parvis i 500 ml glaskärl. Glaskärlen placerades i ett termostatbad med en konstant temperatur av 65°C under exponeringstiden 1 vecka. Glaskärlen var övertäckta med plastfolie, vilket förhindrade avdunstning men även kan ha hämmat syretillförseln till lösningarna.

Före exponeringen slipades plåtarna lätt med fint slippapper samt sköljdes i destillerat vatten och aceton, varefter de torkades och vägdes. Efter exponeringen betades plåtarna i Clark's lösning, sköljdes i destillerat vatten och aceton samt vägdes. Viktförlusterna omräknades till korrosionshastighet i mm/år. Clark's lösning består av konc. HCl med tillsats av 20 g/l Sb_2O_3 och 20 g/l $SnCl_2$.

Polarisationsresistans

Polarisationsresistansen uppmättes med en Magna Corrator 1120 (2). Detta instrument arbetar med två likadana elektroder och med en likspänning på 30 mV som under mätcykeln alterneras mellan elektroderna. Försökselektroderna, ett par av SS 1311 och ett par av SS 2302 exponerades kontinuerligt under en vecka i 400 ml bakvattenprov vid 65°C. Temperaturen i lösningarna erhölls med termostaterade värmeplattor. Instrumentet avlästes en gång per dygn och medelvärdet för de sju första dygnen beräknades. Instrumentet anger dels "Corrosion" dvs hastigheten av allmän korrosion, dels "corrosion + pitting", dvs hastigheten av allmän korrosion och en värdering av omfattningen av punktfrätning.

Polarisationskurvor

För dessa försök användes en potentiostat P.A.R. modell 173. I en elektrokemisk cell av plexiglas med magnetomrörare och termostaterad vätskeuppvärmning hälldes 400 ml provlösning. Som motelektrod användes ett platinableck och som referenselektrod användes en mättad kalomelelektrod, placerad i ett glasrör med kapillärspets, vilken mynnade ca 1,5 mm från försökselektroden. I cellen placerades även en glaselektrod kopplad till en pH-meter.

Försökselektroder av stålsorterna 832 H och härdat 393 HCR levererades från Avesta Jernverks AB i form av klippta kvadratiska plåtbitar med 20 mm sida och tjocklek 5 mm. En av sidorna hade en ytfinhet motsvarande finish 7 och denna sida var vid leveransen belagd med tejp. En ny försökselektrod användes för varje polari-

sationskurva. Före försöket avlägsnades tejpen, varefter elektroden sköljdes med destillerat vatten och aceton och torkades. Försökselektroden spändes fast över ett teflonklätt cirkulärt hål med tvärsnittsytan 1 cm^2 i cellens plexiglasvägg. På detta sätt exponerades 1 cm^2 av elektrodytan för lösningen.

Vid infästningen av försökselektroden erhölls en spalt mellan elektrodytan och teflonpackningen. Eventuell förekomst av spaltangrepp, liksom övriga typer av angrepp på elektroden undersöktes efter varje försök i stereomikroskop.

Efter färdigställande av cellen och inkoppling av potentiostaten uppvärmdes lösningen till 65°C. Efter ca 5 min vid denna temperatur polariserades försökselektroden till -500 mV (SCE, saturated calomel electrode) för 393 HCR och -400 mV (SCE) för 832 H. Denna potential bibehölls tills en konstant katodisk ström kunde observeras (ca 5 min). Potentialen sveptes i anodisk riktning med en hastighet av 25 mV/min till dess potentialen var +1400 mV(SCE) eller till dess anodströmmen översteg 200 $\mu A/cm^2$.

Försökselektroden av kolstål (SS 1311) utgjordes av en cylinder ingjuten i bakelit, där den plana ändytan med arean 1 cm^2 exponerades för elektrolyten. För varje försök slipades elektrodytan med våtslippapper (600 mesh), sköljdes i dest. vatten och etanol samt torkades. Därefter placerades elektroden i kontakt med bakvattenprovet och förexponerades 1 h innan en anodisk polarisationskurva, utgående från korrosionspotentialen, registrerades. Svephastigheten var 25 mV/min och anodkurvan sveptes till dess anodströmmen översteg 10 $\mu A/cm^2$.

4. KEMISK SAMMANSÄTTNING AV BAKVATTEN OCH KORROSIVA EXTRAKTIVÄMNEN I VED

Bakvatten från fyra svenska fabriker A,B,C och D samt en fransk fabrik, samtliga med tillverkning av hårda fiberskivor har ingått i undersökningen. I några fall uttogs bakvatten från samma fabrik vid två olika tillfällen och dessa har då betecknats A1, A2 osv. Den kemiska sammansättningen av bakvatten från tillverkning av fiberskivor har redovisats tidigare (3). Den övervägande delen av den lösta torrsubstansen i bakvattnen består av nedbrytningsprodukter från vedens hemicellulosa och av föreningar av lignintyp. Bakvatten från tillverkning av mekanisk massa för papper, såsom slipmassa och t-massa har en likartad kemisk sammansättning (4).

Tabell 2 ger råvarusammansättning och slutningsgrad uttryckt som m^3 bakvatten till avlopp per ton fiberskivor. Av tabellen framgår bl a att den franska fabriken har ett helt slutet bakvattensystem. Fabrik D är hårdast sluten av de svenska fabrikerna.

Tabell 3 visar sammansättningen av bakvattnen med avseende på oorganiska joner och organiska syror. Mängden organiska syror, främst ättiksyra och myrsyra, var genomgående högre vid det andra provtagningstillfället än vid det första. En bidragande orsak kan vara att dessa bakvatten, som uttogs på hösten, under transporten höll en högre temperatur än de som uttogs på vintern. En högre temperatur gynnar hydrolysen av den från veden utlösta hemicellulosans acetylgrupper till fri ättiksyra och också bildningen av myrsyra (5). När t ex bakvatten A1 förvarades en vecka vid 65°C ökade halten myrsyra från 35 till 120 mg/l och halten ättiksyra från 125 till 250 mg/l. När bakvattnets pH dessutom justerats från 3,7 till 3,2 före förvaringen vid 65°C ökade halterna istället till 200 mg/l myrsyra och 330 mg/l ättiksyra. Samtidigt sjönk bakvattnets pH såsom redovisas i tabell 4 nedan. Vid en längre tids förvaring av bakvattenprov i kylskåp minskar halterna av organiska syror, troligen beroende på biologisk nedbrytning.

Tabell 2 Råvarusammansättning, defibreringsbetingelser och slutningsgrad i fabrikerna vid uttag av bakvatten

	Bakvatten: A1	A2	B1	B2	C	D1	D2	fransk
Råvara: barrved[1], %	40	90	65[3]	75[3]	100[3]	60	65	40[3]
lövved[2], %	60	10	35	25	-	40	35	60 (kastanj + ek)
Defibreringstryck, MPa	1,0		0,7		1,1 i 6 sek. + 3,0 i 2 sek.	1,1 (lövved) 0,8 (barrved)		?
Förvärmningstid, min	1,5		ca 1		-	4		?
Utsläpp av bakvatten, m^3/ton	6		8		9	1,7		0
Torrsubstans i sedimenterat bakvatten, g/l	11	10	7	7	12	31	24	53
Bakvattentemp. vid inloppslåda, °C	55		45		55	65		?

1) gran och tall 2) björk, al och asp 3) barkad råvara

Tabell 3 Kemisk sammansättning av bakvatten

	Bakvatten:							
	A1	A2	B1	B2	C	D1	D2	fransk
Torrsubstans g/l	11	10	7	7	12	31	24	53
pH	3,7	4,5	4,6	4,2	4,1	3,9	3,8	4,1
Ledn.förmåga µS/cm	910	1090	920	920	1750	(11500)	970	3220
Cl^- mg/l	18	22	34	20	41	16	10	74
SO_4^{2-} "	180[1]	190	210[1]	300	90[1]	30	-	140
Ca^{2+} "	140	-	100	-	75	165	-	-
Mg^{2+} "	30	-	20	-	20	45	-	-
Al^{3+} "	-	11	-	9	-	-	4	-
Myrsyra, mg/l	35	120	50	90	970[2]	180	350	460
ättiksyra "	125	180	70	290	115	380	440	600
propionsyra "	-	5	-	30	-	-	20	0
smörsyra "	-	15	-	20	-	-	20	80
mjölksyra "	-	0		0	-	-	0	350

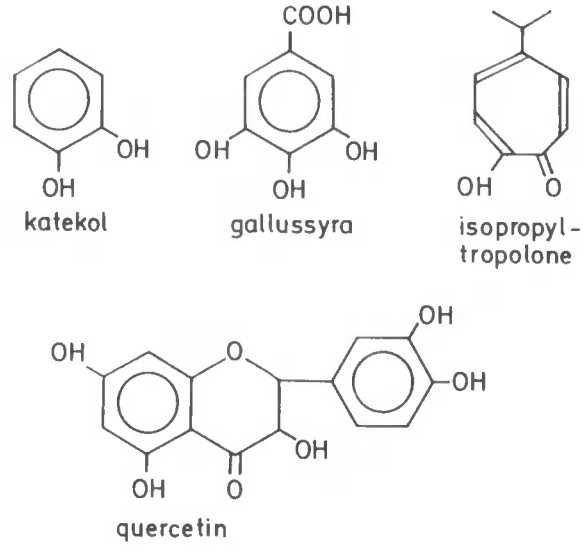
1) $Al_2(SO_4)_3$ tillsättes i fabrik A, B och C

2) myrsyra tillsättes för pH-justering i fabrik C

Korrosiva extraktivämnen i ved

Bland extraktivämnen i ved och bark har två grupper visats öka korrosionshastigheten genom att komplexbinda järn (6). Det är dels s k tropoloner, som förekommer främst i cederträ och cypress, dels polyfenoler av katekoltyp, dvs med två intilliggande fenolgrupper t ex gallus-syra, quercetin och taxifolin, figur 2. Polyfenoler av denna typ är vanligt förekommande i bl a ek och kastanj, men finns även i andra lövträd och i tall och gran speciellt i barken. Katekol och dess derivat bildar i alkalisk miljö mycket stabila kelatkomplex med järn.

Genom tillsats av 3 % katekol vid sulfatkokning av Western Hemlock ökade viktförlusten för provplåtar av kolstål från 1,8 mg till 22,9 mg. Omvänt kunde viktförlusten minskas från 22,1 mg till 1,4 mg vid kokning av Douglas fir genom extraktion av veden (6). Western Hemlock innehåller ej föreningar av katekoltyp, vilket däremot Douglas fir gör. Förekomsten av föreningar av denna typ kan vara en förklaring till de högre genombrottspotentialer som här uppmätts vid högre pH-värden för rostfritt stål. Vid systemslutning ökar också koncentrationen av dessa föreningar, vilket kan förklara en del av den ökade korrosionshastighet som uppmätts.



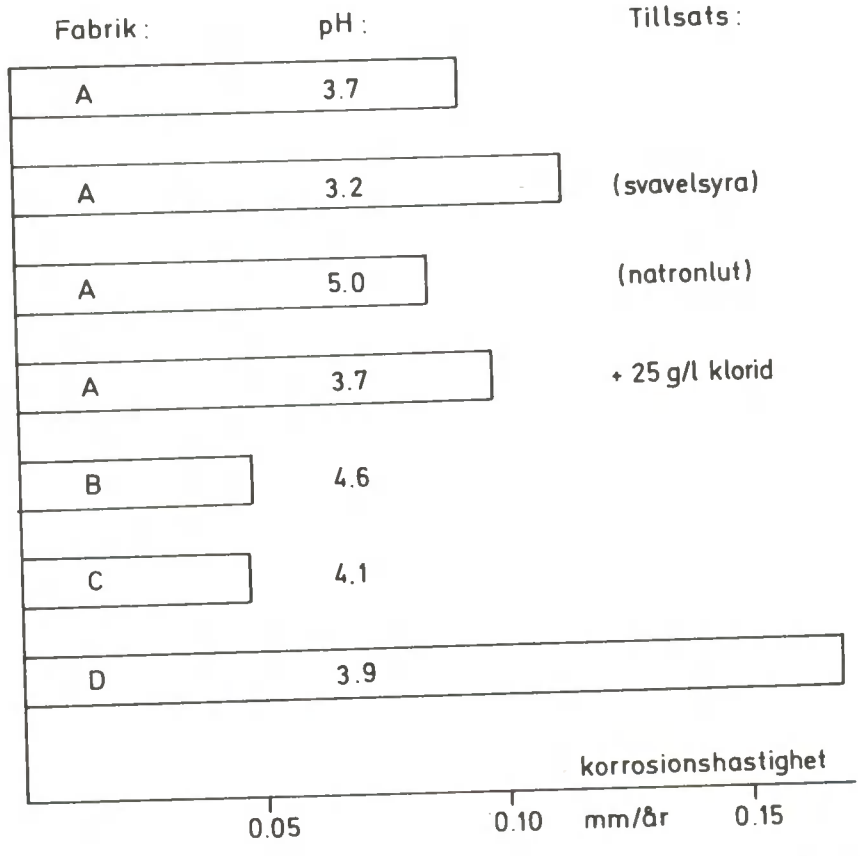
Figur 2 Exempel på korrosiva extraktivämnen i ved (6).

5. RESULTAT OCH DISKUSSION

5.1 Kolstål

På kolstål studerades dels hur olika komponenter i bakvatten påverkar korrosionshastigheten, dels i vilken utsträckning polarisationsresistansen enligt ett direktvisande instrument kan korreleras till viktförlusten. Bakvatten från den franska fabriken ingick inte i försöken med kolstål.

Figur 3 visar korrosionshastigheter erhållna genom viktförlustmätningar och tabell 4 jämför dessa med korrosionshastigheter erhållna genom polarisationsresistansmätningar under 7 dygn. Provelektroderna exponerades här kontinuerligt för bakvattenlösningarna och polarisationsresistansen avlästes en gång per dygn.



Figur 3 Jämförelse av korrosionshastigheter på kolstål (SS 1147) bestämda genom viktförlustmätning vid 65°C. Angivet pH avser bakvatten vid 20°vid försökets start. Absolutvärdet är ej jämförbart med korrosionshastigheten under driftsförhållanden i fabrik.

Tabell 4 Korrosionshastigheter på kolstål

Bakvatten	Polarisationsresistansmätning: behandling under en vecka	pH före	pH efter	järnhalt [2] mg/l	korr. hast. mm/år	Viktförlustmätning: korr. hast., mm/år lab.försök	i fabrik [1]
A1		3,7	4,3	320	0,75	0,092	-
A1+H_2SO_4	Exp.	3,3	4,3	340	0,86	0,113	
A1+NaOH	för	5,0	4,6	265	0,86	0,085	
A1+Cl^-	prov-	3,7	4,1	285	0,71	0,098	
B1	elek-	4,4	-	265	0,87	0,048	0,21
C1	troder vid	3,9	-	255	0,52	0,047	-
D1	65°C	3,5	-	580	1,70	0,169	0,40
A1	kylskåp	3,7	3,6	5			
A1	65°C	3,7	3,3	5			
A1+H_2SO_4	65°C	3,2	2,9	5			

1) provplåtar uppsatta på varmpressen tre månader

2) i bakvatten efter en vecka

Polarisationsresistensmetoden gav som framgår av tabell 4, 10 ggr högre korrosionshastigheter än viktförlustmätningarna. Orsakerna kan sökas i följande:

- Förhållandet metallyta/lösningsvolym var avsevärt större vid viktförlustmätningarna än vid polarisationsresistansmätningarna. Detta har medfört en snabbare pH-höjning och anrikning av korrosionsprodukter i lösningarna vid viktförlustmätningarna, vilket torde medföra en snabbare sänkning av korrosionshastigheten med tiden. Således kan en lägre total viktförlust ha erhållits efter en veckas exponering än vad som hade varit fallet om större lösningsvolymer använts.

- Syretillförseln till metallytorna var sämre vid viktförlustmätningarna vilket sänker korrosionshastigheten.

Metoderna gav dock ungefär samma rangordning av de olika bakvattnens korrosivitet. För bakvatten A1 med förhöjt pH och bakvatten B1 avviker dock rangordningen. Järnanalyser av de lösningar i vilka polarisationsresistanselektroderna varit placerade, tabell 4, tyder på att korrosionshastigheten på elektroderna i de olika lösningarna har haft samma inbördes ordning som vid viktförlustmätningarna. För jämförelse av olika tillsatser samt olika bakvatten används därför de värden som erhållits vid viktförlustmätningarna.

Av tabell 4 framgår också att bakvattnens pH ökar under försöket, vilket kan bero på att katodreaktionen i detta fall är vätgasutveckling. Ett undantag är bakvatten A1 + NaOH, där pH från början är högre. För bakvatten som förvarats vid 65°C utan närvaro av provplåtar eller elektroder fås istället en pH-sänkning orsakad av hydrolys av vedsubstans på känt sätt (5).

Exponering i fabrik

För att bestämma korrosionshastigheten på pressplattorna i varmpressen exponerades provplåtar på sidorna av pressplattorna i fabrik B och D. Tjugo provplåtar, SS 1311, med måtten 1050 x 100 mm placerades på varierande pressetager i vardera fabriken och fick sitta 105 dygn.

Miljön vid varmpressen kännetecknas av hög temperatur, 210°C i fabrik D och 240°C i fabrik B, och regelbunden vattenbegjutning plus ångutveckling. Emellan presscyklerna torkar pressplattorna upp.

Korrosionshastigheten i denna position uppmättes i medeltal i fabrik B till 0,21 mm/år och i fabrik D till 0,40 mm/år. Någon systematisk skillnad mellan olika pressetager kunde inte utläsas.

Inverkan av pH och kloridjoner

Enligt figur 3 ger det oförändrade bakvattnet från fabrik A en korrosionshastighet av 0,09 mm/år vid pH 3,7. Sänks pH-värdet till 3,2 ökar hastigheten till ca 0,11 mm/år. Höjs pH-värdet till 5,0 minskar korrosionshastigheten till 0,075 mm/år. Denna inbördes ordning mellan korrosionshastigheterna överensstämmer med den förväntade. Absolutvärdena är dock troligen för låga.

En tillsats av 25 mg/l klorid till bakvatten A1 ökar korrosionshastigheten från 0,092 till 0,098 mm/år. Den ursprungliga kloridhalten i detta bakvatten var 18 mg/l. Vid en så begränsad kloridtillsats är den observerade lilla hastighetsökningen förväntad. En tillsats av 75 mg/l klorid sänkte däremot märkbart genombrottspotentialen för rostfritt stål i detta bakvatten, vilket diskuteras nedan.

Inverkan av organiska syror

Tillsats av respektive 40 mg/l oxalsyra, 400 mg/l myrsyra eller 400 mg/l ättiksyra till bakvatten A1 ökade korrosionshastigheten vid såväl viktförlust- som polarisationsresistansmätningarna. Bakvatten C med mycket hög formiathalt är dock ej speciellt korrosivt och både formiat och acetat har enligt litteraturen en viss korrosionshämmande effekt p g a skyddande utfällningar. Polarisationskurvor med och utan tillsats av myrsyra eller ättiksyra upptogs därför för bakvatten B och D i kontakt med kolstål, SS 1311, vid pH 3,0 och 5,5. Dessa pH-värden är valda så att de ligger på var sin sida om syrornas pk_A värden, som för myrsyra är 3,8 och för ättiksyra 4,8 vid 25°C.

Enligt polarisationskurvorna har tillsats av ättiksyra och myrsyra

ingen inverkan på korrosionsförloppet vid pH 3,0. Däremot kan en passiverande verkan observeras vid pH 5,5. Detta antyder således att acetat resp. formiat-jonerna har anodisk inhibitorverkan, medan motsvarande syror inte påverkar korrosionsreaktionerna vid ett konstant pH-värde. Om ett visst vedslag innehåller mer organiska syror och därför ger ett lägre pH i bakvattnet ökar naturligtvis allmänkorrosionen p g a det lägre pH-värdet.

Den ökning av korrosionshastigheten som erhölls med syratillsats vid polarisationsresistans- och viktförlustmätningarna beror troligen på försöksmetodiken. Vid tillsats av myrsyra eller ättiksyra till bakvatten A1 vid konstant pH 3,7 kommer huvuddelen av syran att föreligga i odissocierad form. Katodreaktionen i detta fall kan antas vara vätgasutveckling. Tillsats av syra medför ett tillskott av vätejoner som frigörs allteftersom vätejonerna i lösningen förbrukas. Syran har således en buffrande verkan. Jämfört med referensprovet utan syratillsats, där pH-värdet ökar under försöket, blir därför korrosionshastigheten något högre. I en fabrik där bakvattnet hela tiden omsätts är denna effekt troligen inte märkbar.

Inverkan av systemslutning

Enligt figur 3 är korrosiviteten för bakvatten från fabrik B och C ungefär hälften av den som uppmätts i bakvatten från fabrik A. Bakvatten från fabrik D har dubbelt så hög korrosivitet som bakvatten från fabrik A.

Den lägre korrosionshastigheten i bakvatten B1 orsakas sannolikt delvis av att pH-värdet i detta vatten är 0,9 pH-enheter högre än i bakvatten A1. Försöket med bakvatten A1, justerat till pH 5 visar dock att detta inte är hela sanningen. Bakvatten B1 har dessutom nästan dubbelt så hög kloridhalt, 34 mg/l, jämfört med 18 mg/l i bakvatten A. Det får antas att någon annan parameter, förutom pH-värde och kloridhalt, troligen bakvattenkoncentrationen, bidrar till den påtagligt lägre korrosionshastigheten.

Den låga korrosionshastigheten i bakvatten C med samma koncentration av organisk substans som bakvatten A kan synas förbryllande. En bidragande orsak kan dock vara att fabrik C har en nästan bark-

fri råvara, och därför lägre halt korrosiva extraktivämnen. Bakvatten C har pH-värdet 4,1, kloridhalt 41 mg/l, acetathalt 114 mg/l och formiathalt 966 mg/l. Den höga formiathalten beror på att myrsyra används för pH-justering i fabriken. Vid det aktuella pH-värdet 4,1 föreligger myrsyran till en övervägande del som formiat (pK_A-värde 3,8), vilket eventuellt har en korrosionsinhiberande effekt.

Bakvattnet från fabrik D hade pH-värde 3,9, kloridhalt 16 mg/l, acetathalten 378 mg/l och formiathalten 182 mg/l. Fabrik D har det mest slutna bakvattensystemet, och en hög barkhalt, ca 20 % i råvaran, vilket kan förklara den högre korrosionshastigheten i detta bakvatten.

5.2 ROSTFRIA STÅL

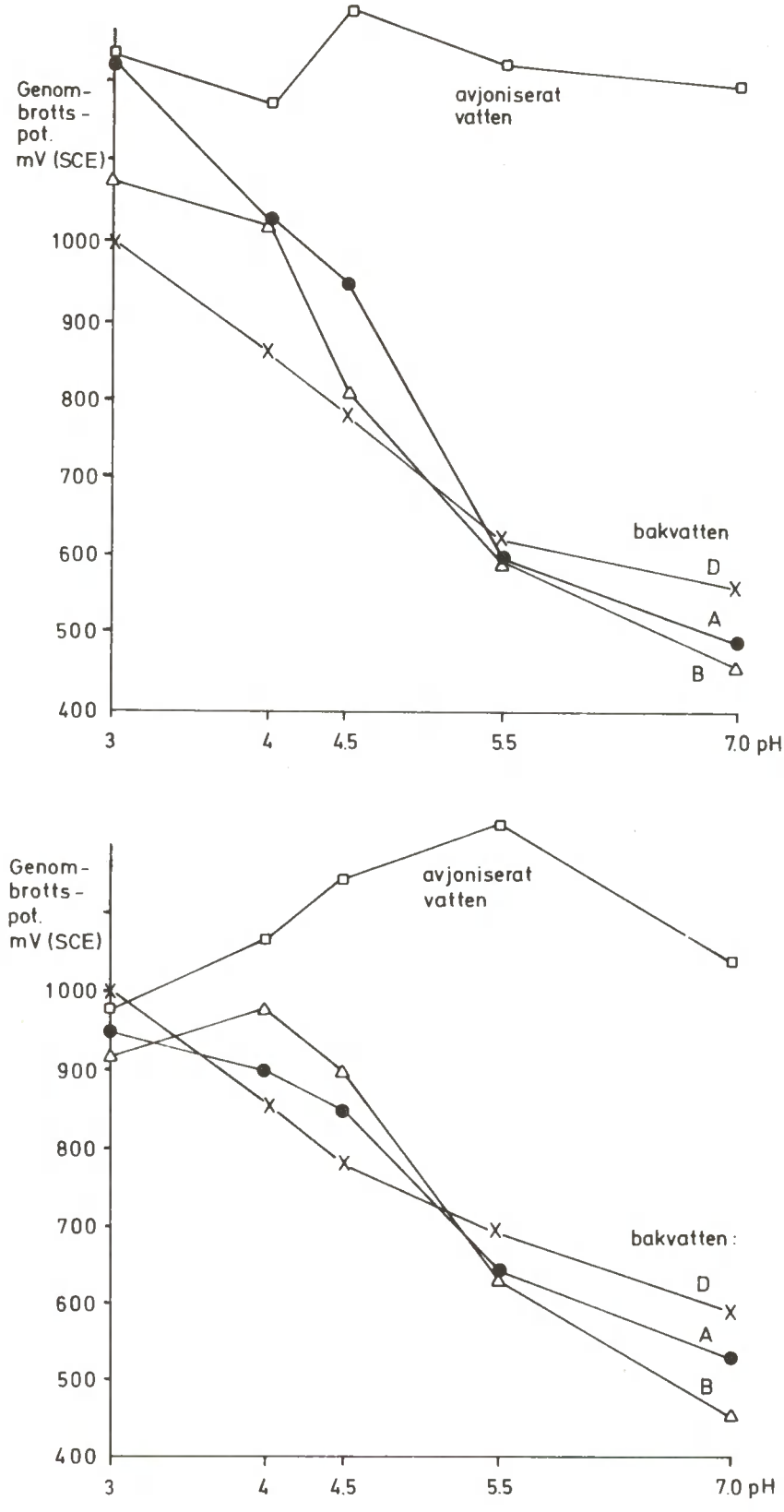
Polarisationsresistans

Korrosionshastigheten för det rostfria stålet SS 2302 var enligt mätningar med polarisationsresistansmetoden nära noll i samtliga bakvatten. Detta tyder på att den allmänna korrosionen på rostfria stål är mycket låg och därför inte utgör något problem i bakvattnet. Den med Magna Corrator uppmätta förekomsten av punktfrätning var även mycket låg.

Inverkan av pH och sulfat

Anodiska polarisationskurvor registrerades för de rostfria stålsorterna 393 HCR och 832 H exponerade för bakvatten A2, B2 och D2 samt avjoniserat vatten i vilka pH-värdet justerats till 3,0 , 4,0 , 4,5, 5,5 och 7,0 med svavelsyra resp. natriumhydroxid. Figur 4 och 5 visar genombrottspotentialen och tabell 5 passivitetsströmtätheten, ip, (jmf fig 1) för de båda stålsorterna i de olika bakvattnen som funktion av pH-värdet. Tabell 6 ger på samma sätt genombrottspotentialen vid tillsats av sulfat till avjoniserat vatten. Genombrottspotentialen har definierats som den potential vid vilken den anodiska strömtätheten överskrider 20 $\mu A/cm^2$.

De tre bakvattnen har en likartad inverkan på genombrottspotentialen, vilken sjunker monotont med ökande pH-värde från pH 3,0 till



Figur 4 och 5 *Genombrottspotential för rostfritt stål som funktion av pH-värdet i bakvatten och avjoniserat vatten vid 65°C. Överst Avesta 832 H (18/8 stål) och underst Avesta 393 HCR (15 % kromstål).*

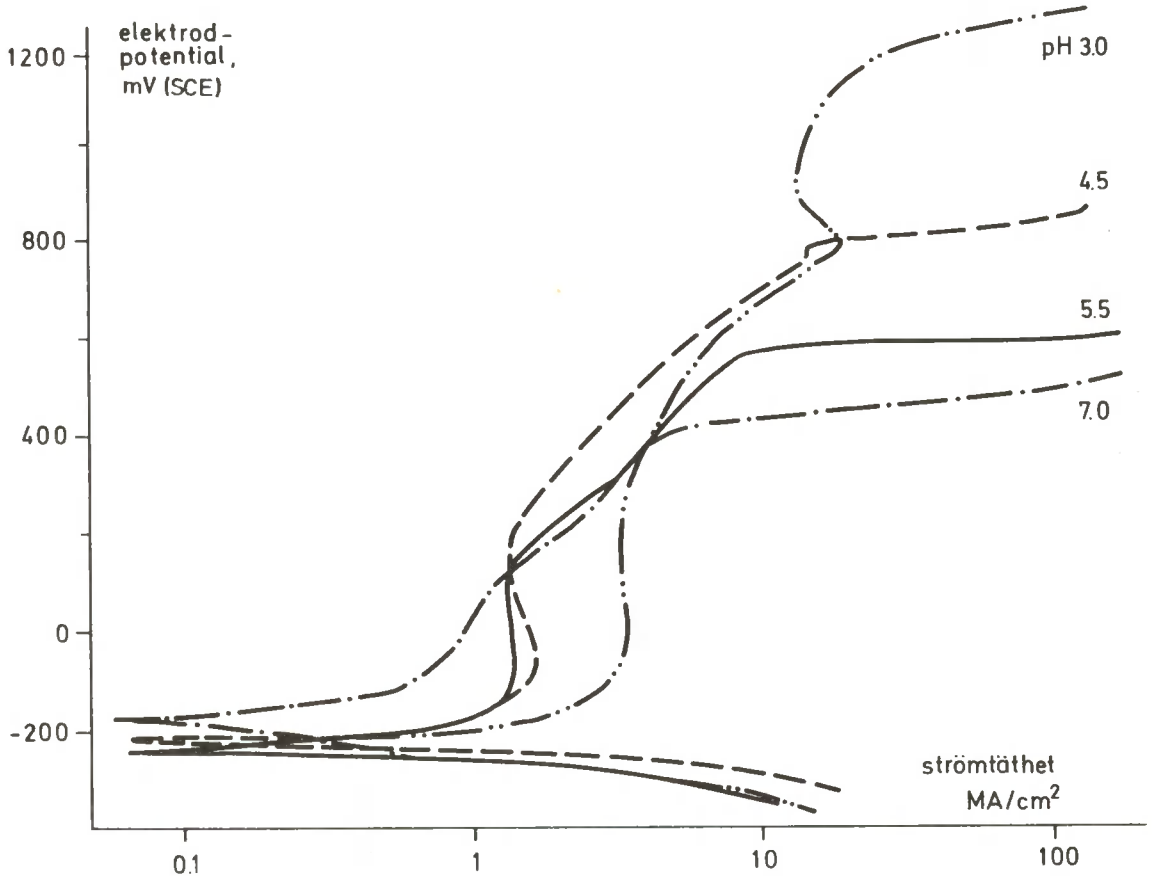
7,0. Genombrottet representerades i samtliga fall av transpassiv korrosion medan punktfrätning inte iakttagits i något fall. I avjoniserat vatten kan däremot inte något entydigt samband mellan pH-värde och genombrottspotential observeras. Uppenbarligen föreligger i de tre bakvattnen någon eller några gemensamma komponenter som sänker genombrottspotentialen vid högre pH-värden. Denna sänkning beror således inte på pH-värdet i sig.

Inom passivområdet hos de anodiska polarisationskurvorna är uppträdandet det förväntade med lägre passivitetsströmtäthet vid högre pH-värden. Passivfilmen är således stabilare och ger ett bättre skydd vid högre pH-värden. Av tabell 5 framgår också att tillsats av sulfat till avjoniserat vatten medför en ökad passivitetsströmtäthet för 393 HCR men inte påverkar 832 H.

Tabell 5 Passivitetsströmtäthet i $\mu A/cm^2$ för stålsorterna 393 HCR och 832 H vid olika pH-värden i bakvatten A2, B2 och D2 samt i avjoniserat vatten, med och utan tillsats av Na_2SO_4.

Stålsort Avesta	Bakvatten	pH-värde 3,0	4,0	4,5	5,5	7,0
393 HCR	A2	2,7	3,0	1,9	1,3	2,0
"	B2	4,0	3,8	2,1	1,6	2,0
"	D2	3,5	1,4	1,2	1,0	1,0
"	Avjon. vatten	1,4	1,9	-	0,7	0,5
"	Avjon. vatten + 200 mg/l SO_4^{2-}	3,0	2,0	0,8	3,0	4,0
832 H	A2	-	2,1	1,4	1,2	1,5
"	B2	4,0	1,8	1,3	1,3	1,5
"	D2	2,1	3,0	2,0	1,7	1,1
"	Avjon. vatten	2,1	1,8	1,4	1,0	2,0
"	Avjon. vatten + 200 mg/l	2,6	1,4	1,2	1,3	1,4

Några exempel på upptagna polarisationskurvor visas i figur 6.



Figur 6 Anodiska polarisationskurvor för rostfritt stål, Avesta 832 H (18/8-stål), i bakvatten B2 justerat till varierande pH-värden vid 65°C. Bakvattnets ursprungs-pH var 4,2.

Tabell 6 Genombrottspotentialer i mV (SCE) på 393 HCR och 832 H vid olika tillsats av natriumsulfat till avjoniserat vatten

Stålsort	Tillsats av SO_4^{2-}	pH-värde				
Avesta	mg/l	3,0	4,0	4,5	5,5	7,0
393 HCR	0	980	1070	1150	1220	1040
"	200	830	910	1070	930	850
"	200[x)]	-	970	-	-	-
"	800	-	910	-	-	-
832 H	0	1240	1180	1300	1230	1200
"	200	1200	870	850	850	850
"	200[x)]	-	1200	-	-	-
"	800	-	(1150)	-	-	-

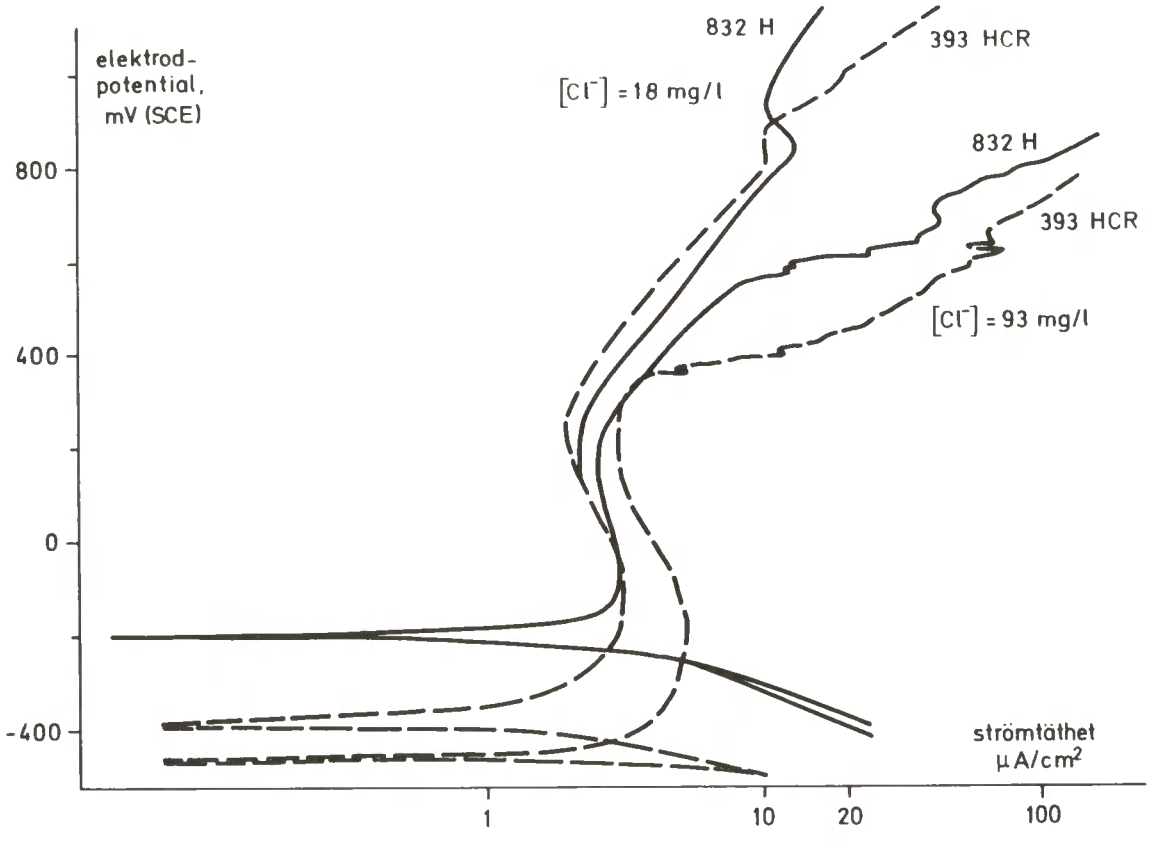
x) som $Al_2(SO_4)_3$

Höjning av sulfathalten till 800 mg/l eller tillsats av aluminiumsulfat istället för natriumsulfat ger inte någon signifikant förändring för 393 HCR i förhållande till 200 mg/l sulfat. För 832 H sänkte tillsats av 800 mg/l sulfat genombrottspotentialen mindre än tillsats av 200 mg/l. Då endast en polarisationskurva upptagits för varje sulfathalt, kan ett mätfel ej uteslutas i detta fall.

Inverkan av klorid och organiska syror

En kloridtillsats av 25 mg/l till bakvatten A hade ingen signifikant inverkan på polarisationskurvan, däremot gav en kloridtillsats av 75 mg/l, dvs totalt 93 mg/l, en kraftig sänkning av genombrottspotentialen till 350 mV (SCE) för 393 HCR och till 550 mV (SCE) för 832 H vilket framgår av figur 7. Vid denna potential erhölls punktfrätning på stålet och inte den allmänna korrosion som är representativ för transpassivitet i övriga fall. Dessa låga genombrottspotentialer visar att risken för punktangrepp på rostfria stål ökar starkt redan vid måttligt förhöjd kloridhalt, något som även framgått av försöken med bakvatten från den franska helslutna fabriken.

Tillsats av 400 mg/l acetat eller 40 mg/l oxalat till bakvatten A gav en liten ökning av passivitetsströmtätheten hos 393 HCR men ingen förändring hos 832 H, medan tillsats av 400 mg/l formiat inte gav någon signifikant förändring av polarisationskurvorna. Bakvattnets pH efter syratillsats återjusterades i samtliga fall till ursprungsvärdet 3,7.



Figur 7 Anodiska polarisationskurvor för två rostfria stål, Avesta 832 H (18/8-stål) och Avesta 393 HCR (13 % kromstål), i bakvatten A1 efter tillsats av 25 respektive 75 mg/l klorid. Bakvattnets ursprungshalt av klorid var 18 mg/l och pH 3,7.

6. SAMMANFATTADE SLUTSATSER

Undersökningarna medger följande slutsatser:

För rostfria stål

- Den sänkning av genombrottspotentialen på de rostfria stålsorterna som sker med ökande pH-värde mellan pH 3,0 och 7,0 beror på någon eller några komponenter som finns i bakvattnet från de tre fiberskivefabrikerna. Denna komponent är inte sulfat även om sulfat i viss mån synes bidra till sänkningen.

- En höjning av kloridhalten med 25 mg/l från 18 till 43 mg/l ger ingen sänkning av genombrottspotentialen på rostfria stål, däremot erhålls en påtaglig sänkning av denna potential medförande en direkt risk för punktfrätning vid kloridhalter av storleksordningen 75 - 90 mg/l och däröver.

För kolstål

- Bakvatten från en hårdare sluten fabrik dvs som innehåller mer löst vedsubstans ger en högre korrosionshastighet vid samma pH-värde.

- För ett visst bakvatten ökar korrosionshastigheten med sjunkande pH-värde.

- För kolstål synes formiat- och acetatjoner ha en viss korrosionsinhiberande verkan, medan motsvarande syror inte påverkar korrosionen.

7. REFERENSER

1. "Korrosionstabeller för rostfria stål och titan".
Avesta Jernverks AB, Stockholm 1970.

2. Magna Corrator, Rohrback Instruments Inc, Santa Fe Springs,
Cal. 90670, USA

3. Björklund Jansson, M och Back, E.L.
Wood Science 8:2 (1975)112. "Chemical characterization of
fiber building board mill effluent".

4. Björklund Jansson, M., Nordmiljö 80, rapport nr 2B:3 (1976)
"Sammansättning hos utsläpp från mekanisk massatillverkning".

5. Browning, B.L. "The chemistry of wood", sid. 75
J. Wiley & Son 1963 (Ny upplaga 1975)

6. Mac Lean, H och Gardner, J.A.F., Pulp Paper Mag. Can
54:12 (1953)125. "Heartwood extractives in digester corrosion".

Svenska Träforskningsinstitutet • Swedish Forest Products Research Laboratory

Box 5604 • S-114 86 Stockholm • Telefon 08-22 43 40 • Telex 10880 Woodres

CASLON PRESS