

פרופ. דוד יצחק
מומחה לקורוזיה וטיפול במים
המחלקה להנדסת חומרים
אוניברסיטת בן-גוריון נגב
Mobile: 050-730967
E-mail: davidyi@bgumail.bgu.ac.il

ספטמבר 2002

צמד אלקטרוליטי Zn-Cu במתקן "סלמנדר"
חוות דעת מומחה מוגשת ל- "תמהיל בע"מ" על פי בקשתה

כללי

מתקן סלמנדר משווק להתקנה על צנרת מים לשימושים שונים כאשר המטרה הנה מניעת משקעי קשיות על הצנרת. נתך של נחושת אבץ, במתקן זה, הנו הגורם האלקטרוליטי המביא למניעת שיקוע של האבנית הקרבונטית, כגורם הקשיות העיקרי במים. עבודות ואפיונים קריסטולוגרפיים של משקעי הקשיות השונים במים מצביעים על כך שמתקן הסלמנדר גורם בעיקר לשיקוע קלציום קרבונט – CaCO_3 במבנה ארגוניט במקום במבנה של קלציט. שינוי פזה קריסטולוגרפי זה גורם לכך שמרכיבי הקשיות המצויים במים ברוויון – יתר, ישקעו ברובם כמוצקים מרחפים *suspended solids*, בזרם המים וחלקם כמשקע רופף בעל מורפולוגיה מחטנית, על פני שטח המתכת. זאת, במקום מוצקים אדהזיביים וקומפקטיים השוקעים על משטחים חמים של דופן הצנרת תוך כדי חסימת חתך הזרימה שלהם – תופעה אופיינית למשקעי CaCO_3 בעלי מבנה גבישי של קלציט.

צמד המתכות Zn-Cu המותקן בסלמנדר הנו הגורם האלקטרוליטי האחראי לשינוי המופע הגבישי של משקעי הקשיות הקרבונטיים, כתוצאה מהפעילות האלקטרוכימית שלהן המביאה לנוכחות רצופה של יוני אבץ Zn^{+2} בסביבה האלקטרוליטית של המים. יוני אבץ אלה מסיים את המהלך הקינטי של תהליך שיקוע CaCO_3 ופועלים במנגנון של *crystal habit modifiers*. במנגנון פעולתם יוני האבץ מעכבים נוקלאציה וגידול של גבישי קלציט וכך, בשל ההתערבות במהלך הקינטי, הקשיות הקרבונטית שוקעת בפזה גבישית של ארגוניט למרות שמכפלת המסיסות שלה במים הנה גדולה יותר מזו של הקלציט. פעילות זו של יוני האבץ הנוכחים במים, ברמות נמוכות מ-0.1 חל"ם ידועה מזה עשרות שנים ומשמשת למניעת שיקוע קשיות אדהזיבית של סידן במים במתקנים שונים. השימוש במתכות Zn-Cu באפליקציות שונות של נתכים או בקונפיגורציה של צמד מתכות

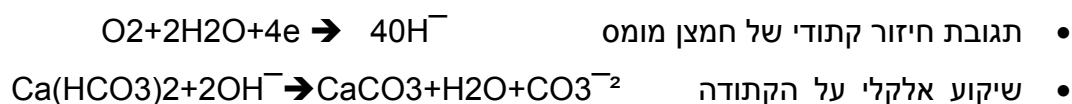
דוד יצחק
הנדסת חומרים
טל: 461475

המכתב נסרק לצורך הצגה באתר. עותק מקורי נמצא במשרדנו.

הנו מעניין מן ההיבט האלקטרוכימי ומבוסס למעשה על התא האלקטרוליטי הבסיסי של Daniel. בתא אלקטרוליטי זה, בתנאים סטנדרטיים, מתפתח בין אלקטרודת האבץ והנחושת, פוטנציאל חשמלי של 1.1 וולט כאשר האבץ הנו האנודה והנחושת הנה הקתודה. קתודת הנחושת מאיצה את ההמסה האנודית של האבץ ושומרת על מסיסות האבץ כל זמן שהוא קיים במאגר כמתכת תוך כדי מניעת התפתחות של שכבת פיסבאציה על פני השטח שלו. לפיכך בצמד האלקטרוליטי Zn-Cu מאגר של יוני אבץ אשר גורם למשקעים מרחפים של ארגוניט כל זמן שקיים אבץ מתכתי במאגר. זאת בשל הכוח האלקטרו מניע הדוחף את המערכת אל שווי משקל תרמו-דינמי $K = \text{Zn}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ אשר במקרה זה, בתנאי סביבה, הנו בעל ערך גבוה ביותר (בסביבות - 10). דהיינו, כל זמן שמשטחי האבץ האלמנטרי גלויים למדיום האלקטרוליטי, תגובת ההמסה של האבץ תתקדם עד תום.

השפעת קשיות המים על קורוזיה של מתכות ברזליות

תוקפנות המים כלפי פלדה רכה, כמתכת ברזלית מייצגת הנפוצה במבנים אזרחיים ובמערכות מים, מושפעת בצורה חריפה מנוכחותם של גורמי קשיות במים. נוכחותם של יוני סידן ומגנזיום מומסים במים, מעכבת את תהליכי ההמסה האנודית של הברזל כתוצאה מחסימת המשטחים הקתודיים על ידי משקעי קשיות. משקעים אלה – בעיקר קרבונטים או הידרוקסידים – הנם מבודדים חשמליים אשר גורמים לניתוק המעגל האלקטרוכימי האחראי לתהליך הקורוזיה בסביבה אלקטרוליטית. בשלב ראשון מתרחשת עליה של האלקליניות ליד המשטח הקתודי הפעיל ודבר זה גורם לשיקוע גורם הקשיות כקרבונט או הידרוקסיד לפי התגובות הבאות:



לפיכך, מים המצויים ברוויון יתר של סידן ומגנזיום הם פחות תוקפניים בהשוואה לסביבה מימית ללא נטייה תרמודינמית לשיקוע קשיות של סיגן ומגנזיום. נטייה זו של המערכת המימית ניתנת לביטוי באמצעות אינדקסים של רוויה – index saturation. השיטה הנפוצה הנה באמצעות אינדקס הרוויה של לאנז'אליה LSI. ערכים חיוביים (גדול מ-0) של אינדקס זה מצביעים על נטייה לשיקוע אבנית במים

בלתי קורוזיביים לעומת ערכים שליליים (קטן מ-0) המצביעים על רגרסיה בשיקוע האבנית והמסתה מחדש, מלווה בהגברת התוקפנות של הסביבה המימית כלפי המתכת. זאת, כאשר מהלכי שיווי המשקל התרמו דינמי אינם מופרעים על ידי גורמים קינטיים.

במקרה הנדון, בנוכחות הצמד האלקטרוליטי Zn-Cu, ניתן בתנאי LSI עם ערכים חיוביים לעכב קינטית את מהלך שיקוע האבנית במבנה קומפקטי של קלציט, תוך כדי שמירה על סביבה מימית לא תוקפנית. יתרה מזאת, בשל העובדה שנוכחות יוני אבץ Zn^{+2} גורמת להסטת המהלך הקינטי כך שתהיה עדיפות להתגבשות של פאזת הארגוניט אשר איננה מצטברת כמשקע אדהזיבי על הדפנות, ניתן לרשום רגרסיה והתפוררות של משקעים קלציטיים עם חשיפתם למים המכילים יוני אבץ Zn^{+2} . מכיוון שהתנאים התרמו דינמיים היסודיים נקבעים על ידי LSI עם ערכים חיוביים הרי שפני השטח המתכתיים הפעילים אינם נחשפים למים ולא ניתן להצביע על סיכון ממשי לפגיעה בהם. זאת, מכיוון שפני השטח המתכתיים מקבלים מעטה דק של משקעי קשיות אשר עוביו איננו גדל במהלך הזמן בשל האפקט הקינטי המעכב הנובע מנוכחות יוני אבץ Zn^{+2} במים.

במערכות צנרת מי השתייה במדינת ישראל ערכי ההגבה האופייניים הנם בסביבות pH=7.5-7.7 עם ערכי קשיות וקשיות חולפת המצביעים על תנאי LSI עם ערכים חיוביים, בתנאי שאין הזנה ישירה של חומצה, או חומצה אקווילנטית לזרם המים. לפיכך, רווית היתר של גורמי הקשיות במי השתייה, יוצרת נטייה תרמודינמית ספונטנית לשיקוע אבנית במבנה של קלציט על דפנות הצנרת ועל אביזרי הקצה. התופעה גורמת לסתימה של הנצרת במשקעים אזהזיביים וקומפקטיים וגורמת לנזקים כבדים.

אפקטים גלווניים של אבץ

אבץ הנו יסוד מתכתי חשוב באפליקציות שונות של הגנת מבני פלדה בפני קורוזיה. פוטנציאל חמצון-חיזור סטנדרטי של אבץ מצביע על פעילות כימית אינטנסיבית יותר מברזל, נתכי נחושת, נתכים ברזליים עליים כגון פלדות אל חלד ועוד. הפעילות האלקטרוכימית היחסית של האבץ בהשוואה למתכות ההנדסיות האחרות ממקמת אותו כאנודה פעילה בסריה הגלוונית. המתכות האחרות המוזכרות פועלות כקתודה כאשר הן באות במגע חשמלי ואלקטרוליטי עם אבץ.

אפקט גלווני מתייחס להתנהגות האלקטרוכימית של צמד מתכות שונות אשר יש

ביניהן מגע מתכתי המכונה מגע חשמלי ומגע אלקטרוליטי, דהיינו שתיהן טובלות במדיום אלקטרוליטי משותף. הדוגמה הנפוצה המשמשת כמודל אלקטרוכימי לצמד מתכות בתא וולטאי גלווני הנו תא דניאל הנזכר לעיל. צמד המתכות Zn-Cu פועל למעשה כצמד גלווני אשר במהלך הזמן מכלה את האבץ ושומר על הנחושת מפני תהליכים של המסה אנודית המבטאים למעשה בליה של תהליך קורוזיה. על פי המודל הפשוט המודגם על ידי תא דניאל מגע חשמלי ואלקטרוליטי של אבץ מתכתי עם ברזל או פלדה יפחית או ימנע המסה אנודית ובליה של מבנה הפלדה. שימוש באבץ מתכתי להגנה על מבני פלדה הנו נפוץ ביותר ומכונה הגנה קתודית באמצעות אנודת הקרבה". יישום ההגנה הקתודית על ידי שימוש באבץ מתכתי מתבצע בשיטות הבאות:

- לוחות מתכלים הניתנים להחלפה, במדיום אלקטרוליטי יציב עם הולכה חשמלית גבוהה כגון מי-ים.
- ציפוי פני השטח של הפלדה על ידי טבילה באמבט אבץ מותר. תוצר התהליך הזה נקרא "צינור מגולוון". הגנה של הפלדה על ידי גלוון פני השטח מתאימה לתנאים אטמוספריים המאופיינים במגע אלקטרוליטי בלתי יציב עם הולכה חשמלית נמוכה.
- ציפוי פני השטח של הפלדה על ידי שיקוע אלקטרוליטי מתוך מדיום של תמיסה מימית.

בכל המקרים בהם קיים מגע חשמלי ואלקטרוליטי של מתכת הנדסית עם אבץ, למעט נתכי אלומיניום ומגנזיום, ניתן למדוד פוטנציאל גלווני קרוב בערכו לפוטנציאל המעגל החשמלי הפתוח של אבץ מתכתי. מכאן, ניתן להסיק כי אבץ מתכתי מספק הגנה קתודית למרבית המתכות במבנים הנדסיים חשופים לסביבה מימית. על פי עקרון אלקטרוכימי זה לא ניתן לצפות לבעיות קורוזיה אשר עלולות להיגרם כתוצאה ממערכת "סלמנדר" המותקנת ופועלת במערכות ובצנרת המים.

ממצאים על בסיס הניסיון המצטבר

במהלך 10 השנים האחרונות הותקנו מאות יחידות של "סלמנדר" על קווי צנרת בעלת קוטר גדול מ-1 אינטש ואלפי יחידות על קווי צנרת בעלת קוטר קטן מ-1 אינטש. נערכו תצפיות מיקרוסקופ סריקה אלקטרוני לאפיון מורפולוגית משקעי הקשיות בצנרת והרכבם האלמנטרי וכן אפיון קריסטלוגרפי באמצעות דיפרקציה של קרני X. מן הדיווחים הכתובים של חוקרי המכון למחקר שימושי באוניברסיטת בן-גוריון, אשר הוצגו בפני, עולה כי במקומות בהם הותקנו מתקני "סלמנדר" רוב משקעי הקשיות היו במבנה מחטני

של גבישי ארגוניט עם נוכחות של פאזות גבישיות נוספות כגון: קלציט, ברוסיט וגבס. בנוסף לפאזות הגבישיות אשר זוהו, אנליזת יסודות הצביעה על נוכחות של אבץ אשר מצוי בכמות קטנה – קרוב לודאי כתחמוצת או הדרוקסיד האבץ. במדגם הייחוס של הצנרת אשר לא הותקנו בה מתקני "סלמנדר" היתה מרשימה. לא היו דיווחים על נזקי קורוזיה מואצים ובלתי סביבים במקומות בהם הותקנו מתקני "סלמנדר". הממצאים מאוששים את העקרונות הפיסיקו-כימיים המנחים אשר על פיהם תוכנן והותקן מתקן "סלמנדר" המבוסס על צמד מתכות אלקטרוליטי Zn-Cu.



המכתב נסרק לצורך הצגה באתר. עותק מקורי נמצא במשרדנו.