

Impianti di ionizzazione Cu-Ag per la disinfezione delle acque e rischi di corrosione per spostamento

Cu-Ag ionization system for water sanitation and risks for deposition corrosion

S. Beretta, A. Brenna, M. Pedferri, M. Ormellese – Politecnico di Milano, Milano

Il sistema di ionizzazione con rame e argento è uno dei possibili trattamenti di controllo, sanificazione e bonifica delle acque. La ionizzazione è efficace se in soluzione il tenore di ioni rame è pari a 0,2-0,4 mg/L e il tenore di ioni argento è pari a 0,02-0,04 mg/L. Un eccesso di ioni argento e rame nell'acqua può reagire con le superfici metalliche dando luogo ad una reazione di spostamento, creando dei depositi di metalli nobili e innescando un fenomeno di corrosione localizzata per accoppiamento galvanico. Nella presente memoria si illustrano due casi di corrosione per spostamento: il primo su un sistema di abbattimento della legionella di un ospedale, il secondo su un impianto di potabilizzazione delle acque di una imbarcazione. In entrambi i casi sono illustrate le condizioni di esercizio, la morfologia di corrosione, con particolare attenzione alla presenza di depositi di rame e argento, oltre ad essere individuata la causa di corrosione ed essere stimata la velocità di corrosione.

Parole chiave: rame, argento, acciaio, alluminio, sistema di sanificazione, reazione di spostamento, corrosione localizzata.

The copper and silver ionization system is one of the water sanitation treatments. Effective ionization occurs if the content of copper ions in solution is 0.2-0.4 mg/L and that of silver ions is 0.02-0.04 mg/L. An excess of copper and silver ions can react with other metal surfaces, triggering a deposition reaction, allowing the formation of deposits of more noble metals, and then promoting a localized corrosion phenomenon due to galvanic coupling. In the present paper, two case histories will be presented: one related to a legionella sanitizing plant system of a hospital; the second related to a system of water purification of a vessel on a boat. In both cases, working conditions are illustrated, corrosion morphology is described, focusing on the presence of copper and silver deposits, and the cause of corrosion is presented, estimating a reliable corrosion rate.

Keywords: copper, silver, carbon steel, aluminum, sanitizing system, deposition corrosion, localized corrosion.

SERBATOIO ACQUA CALDA SANITARIA DI UN OSPEDALE

Descrizione dell'impianto

Le serpentine di sei serbatoi dedicati alla produzione di acqua calda sanitaria nell'impianto di un ospedale hanno mostrato forti segni di corrosione dopo 18 mesi di esercizio. Serbatoio e serpentina sono in acciaio al carbonio EN 10111-2008 [C 0,12 max; Mn 0,6 max; P 0,045 max; S 0,045 max]. Tutta la superficie interna (circa 14 m²) è rivestita con uno smalto vetroso di spessore 0,2 mm, con una difettosità iniziale dello 0,027%, come dichiarato dal fornitore. All'interno del serbatoio è presente acqua di rete (conducibilità 200 µS/cm, residuo fisso 125 mg/L, pH 7,2, durezza 2°F), trattata con un sistema di ionizzazione Cu-Ag per la prevenzione della legionella; una corrente continua controlla lo scioglimento di un elettrodo di modo da avere una quantità di Cu²⁺ superiore a 0,15-0,2 mg/L e un tenore di Ag⁺ prossimo a 0,08 mg/L. Serbatoio e serpentina sono tra loro cortocircuitati e la superficie interna è protetta catodicamente con un sistema a corrente impressa con anodi di titanio attivato; la corrente massima erogata dal sistema di protezione catodica è pari a 100 mA.

Indagini di laboratorio

Sulla superficie delle serpentine sono stati osservati attacchi di corrosione localizzati (Fig. 1), con profondità tale da dare una velocità di corrosione di circa 1 mm/anno. In prossimità di tali attacchi, la microanalisi EDS ha messo

Case Histories

in evidenza la presenza dei depositi di argento metallico a morfologia sia dendritica che cristallina sull'acciaio al carbonio (Fig. 2), in corrispondenza delle difettosità dello smalto vetroso. Sono stati anche osservati composti di rame: è probabile che il rame metallico depositato si sia convertito in un ossido/idrossido.



Fig. 1 – Attacchi di corrosione localizzata – *Localised corrosion attacks*

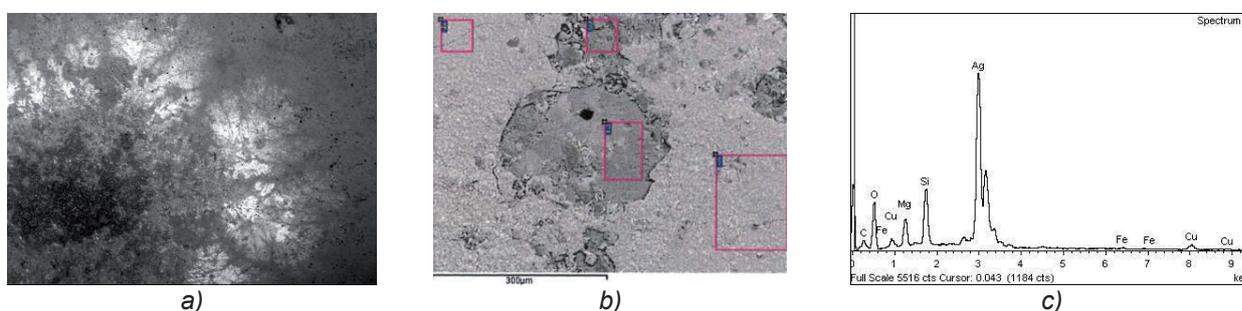


Fig. 2 – a) Depositi di argento; b) aree sottoposte ad analisi EDS; c) spettro dell'area 2
– a) *Silver deposits*; b) *areas under EDs analysis*; c) *spectrum of area 2*

Causa di corrosione

La corrosione osservata all'interno del serbatoio e sulle serpentine è stata causata da una concomitanza di fattori:

- presenza di difettosità dello smalto vetroso;
- depositi di rame metallico, composti di rame e depositi di argento metallico sull'acciaio al carbonio, dovuti sia alla reazione di spostamento [1], sia in parte alla corrente catodica dell'impianto di protezione [2];
- impianto di protezione catodica insufficiente a proteggere la superficie del serbatoio e della serpentina in presenza di elevate difettosità del rivestimento, depositi metallici o di composti metallici;
- corrosione per accoppiamento galvanico Cu-Fe e Ag-Fe.

I primi due fattori sono stati confermati dalle analisi di laboratorio.

L'impianto di protezione catodica è in grado di garantire la protezione solo se eroga una corrente superiore alla corrente richiesta. Considerando un tenore di ossigeno compreso tra 5 e 10 mg/L, una velocità dell'acqua inferiore a 1 m/s e una temperatura di esercizio pari a 60°C, è possibile stimare una densità di corrente di protezione massima di 200 mA/m² [2]. La superficie da proteggere è pari alle sole difettosità dichiarate del rivestimento (0,27%). Si ottiene una corrente di protezione totale di 7 mA, pertanto l'impianto nelle condizioni iniziali è in grado di garantire la protezione. Nel tempo la superficie da proteggere aumenta, sia perché le difettosità dello smalto vetroso aumentano a causa del degrado dovuto ai cicli termici, sia in seguito alla crescita di depositi di rame e argento. L'impianto di protezione catodica perde la sua efficacia quando la difettosità raggiunge il 7% della superficie totale, pari a meno di 1 m²: la corrente di protezione da erogare è infatti superiore a 100 mA.

L'acqua calda sanitaria circolante nell'impianto dell'ospedale ha un tenore di ioni rame pari a 0,15-0,2 mg/L, superiore alla soglia critica indicata in letteratura per lo svilupparsi della reazione di spostamento (0,05-0,1 mg/L). lo stesso vale per gli ioni argento. L'attacco procede in due fasi distinte [3-5]:

1. la deposizione: legata alla presenza di ioni rame e/o argento che si depositano sul substrato metallico;
2. la corrosione: una volta che il rame e/o l'argento si sono depositati, si innesca una corrosione per accoppiamento galvanico, in cui il materiale anodico è il ferro, che si corrode.

Mentre la seconda fase può essere descritta usando la teoria dell'accoppiamento galvanico, in letteratura poco è noto circa le circostanze in cui la prima fase si sviluppa all'interno di impianti di acqua potabile. Termodinamicamente la deposizione avviene solo quando il metallo della superficie che è rivestita ha un potenziale di corrosione libera inferiore al potenziale del metallo che si riduce e si deposita: nel caso in esame l'acciaio al carbonio, in soluzione neutra, ha un potenziale inferiore sia al rame che all'argento [3]. Tale deposizione avviene sia mediante la reazione di spostamento Cu/Fe, sia mediante disproportionamento del Cu (I). Dati di letteratura riportano che la deposizione spontanea da parte del rame sulla superficie di un metallo meno nobile è autolimitante: man mano che il rame si deposita sulla superficie del metallo, il potenziale della superficie di base si nobilita, comportando un'ovvia diminuzione della differenza di potenziale [3].

Una volta depositato, il rame metallico a contatto con la soluzione elettrolitica tende a trasformarsi nei suoi composti, a base di ossidi e carbonati di rame. L'argento è un metallo più nobile del rame, pertanto la reazione di spostamento si manifesta con velocità anche più severa. Particelle metalliche di argento si depositano sul ferro dando luogo ad un accoppiamento galvanico Ag-Fe. La velocità di corrosione del materiale meno nobile si stima con la seguente equazione [1, 2]:

$$(Eq. 1) \quad i_{corr} = i_{corr,0} (S_c / S_a)$$

Assumendo per acque dolci con conducibilità inferiore a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ un rapporto geometrico inferiore a 10, ossia un'area catodica che si estende per qualche millimetro attorno all'area anodica, considerando la velocità di corrosione libera dell'acciaio al carbonio in assenza di accoppiamento, $i_{corr,0}$ ($\mu\text{m}/\text{anno}$) pari alla densità di corrente limite di ossigeno, si ottiene un valore di velocità di corrosione pari a 0,6-1,2 mm/anno, dello stesso ordine di grandezza di quella realmente riscontrata sulle serpentine contenute nel serbatoio.

SERBATOIO ACQUA POTABILE DI UNA IMBARCAZIONE

Descrizione

Il serbatoio acqua potabile in alluminio serie 5xxx non rivestito di una lussuosa imbarcazione ha mostrato segni di corrosione localizzata con attacchi profondi anche 2 mm, dopo 5 anni dalla consegna della nave. L'acqua potabile (conducibilità 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$, residuo fisso 380 mg/L, pH 7,6, durezza 32°F) è periodicamente sterilizzata con un sistema di ionizzazione a soli ioni argento. Gli ioni d'argento sono rilasciati da una cella elettrolitica composta due elettrodi piatti in argento (altamente puri), collegati ad un piccolo gruppo di alimentazione in corrente continua: la corrente è regolata al fine di rilasciare una concentrazione di ioni Ag compresa tra 0,04 mg/L e 0,1 mg/L.

Indagini di laboratorio

Un campione di scafo in alluminio soggetto ad attacchi localizzati è stato sottoposto ad analisi di laboratorio (Fig. 3). La sezione osservata in microscopia ottica evidenzia una serie di attacchi di profondità anche superiore a 2 mm, che portano a velocità di corrosione massima di 1 mm/anno. L'area circostante un attacco di corrosione localizzato mostra una massiccia presenza di puntinature di colorazione bianca contenenti Ag e S, a conferma della deposizione di Ag metallico sul substrato metallico in alluminio (Fig. 4).

Le analisi condotte sull'acqua del serbatoio hanno rilevato la presenza di ioni argento pari a 0,09 mg/L, compreso nell'intervallo indicati dal sistema di sanificazione.

Case Histories

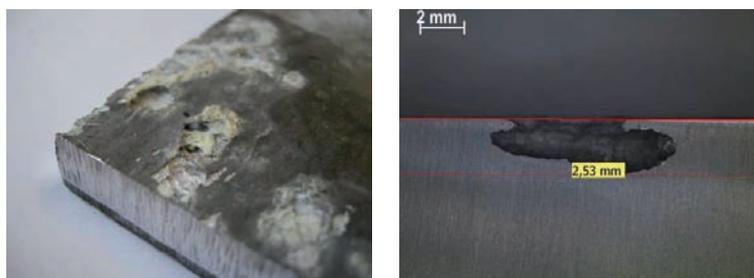


Fig. 3 – Campione di alluminio con attacchi di corrosione localizzati –
Aluminum samples with localised corrosion attack

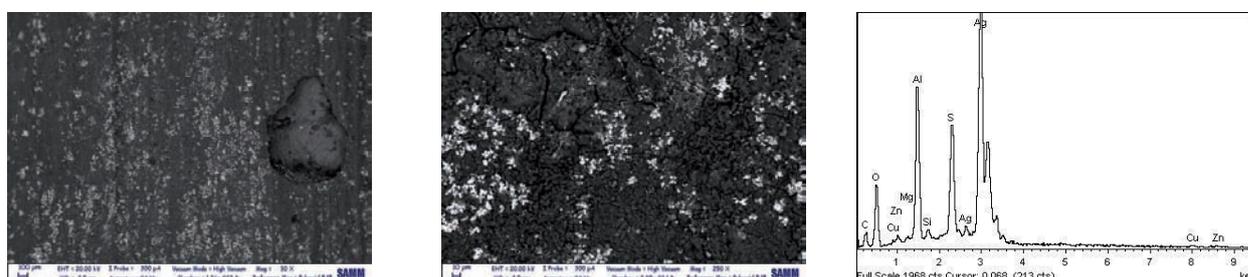


Fig. 4 – Depositi bianchi di argento, individuati in prossimità di un attacco di corrosione localizzato –
White silver deposits around a localised corrosion attack

Causa di corrosione

La morfologia di corrosione sviluppata è tipicamente localizzata; un caso speciale di corrosione galvanica nota come reazione di spostamento che si verifica quando un metallo più nobile si deposita su componenti in materiale metallico poco nobile e costituisce dei nuclei sede di un attacco localizzato del metallo base per accoppiamento galvanico [6]. Gli ioni più aggressivi nei confronti dell'alluminio sono rame, piombo, mercurio, nichel e stagno, spesso indicati come metalli pesanti. L'analisi di un campione d'acqua ha infatti rilevato una concentrazione di ioni di argento pari a 0,09 mg/L; l'argento è un metallo più nobile del rame, pertanto la reazione di spostamento può avvenire a concentrazioni di ioni argento inferiori rispetto a quanto definito nel caso precedente per il rame. Una volta che delle particelle di argento metallico si depositano sulla superficie di alluminio, inizia la rottura della pellicola passiva del materiale metallico: questo è l'inizio dell'attacco localizzato. Una volta avviato, l'attacco di corrosione localizzato si propaga a causa della presenza di ossigeno nell'acqua, con un meccanismo di corrosione per accoppiamento galvanico. Visto il potenziale fortemente negativo dell'alluminio in condizioni di corrosione (prossimo a -1.05 V Ag/AgCl) è possibile che anche il processo catodico di sviluppo di idrogeno abbia contribuito alla corrosione dell'alluminio. Considerando in prima approssimazione solo il processo catodico di riduzione di ossigeno, è possibile stimare la velocità di corrosione con l'equazione Eq. 1; si assume la velocità di corrosione libera dell'alluminio in assenza di accoppiamento, $i_{corr,0}$ ($\mu\text{m}/\text{anno}$) pari alla densità di corrente limite di ossigeno, che in condizioni stagnanti e con un apporto di ossigeno moderato (per esempio 5 ppm) è pari a circa 50-60 $\mu\text{m}/\text{anno}$. Assumendo un rapporto geometrico inferiore a 10, si ottiene un valore di velocità di corrosione pari a 0,5-0,6 mm/anno; pari a quanto riscontrato nel caso in esame.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. PEDEFERRI, Corrosione e protezione dei materiali metallici, vol. 1 e 2, Polipress, Milano (2010).
- [2] L. LAZZARI, P. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, Protezione catodica, Polipress, Milano (2008).
- [3] B. CLARK, M. EDWARDS, Corrosion 2016, 72 (1), 119-131.
- [4] G.B. HATCH, Corrosion 1955, 11 (1), 15-22.
- [5] R.E. HARGRAVE, Corrosion 1991, 47 (7), 555-567.
- [6] J.R. DAVIS, Corrosion of aluminum and aluminum alloys, ASM International (1999).