

Czyszczenie i konserwacja stali nierdzewnych w warunkach przemysłowych

dr inż. Zbigniew Brytan

Politechnika Śląska w Gliwicach
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
www.imiib.polsl.pl

Plan prezentacji

Czyszczenie stali nierdzewnych

Problemy korozji

- ❑ Instalacje CIP (Cleaning in Place)

/Przemysł spożywczy, farmaceutyczny/

- Rouge - nalot tlenków żelaza

- ❑ Instalacje wodne

/woda wodociągowa, systemy przeciwpożarowe/

- Korozja mikrobiologiczna

- ❑ Czyszczenie i dezynfekcja

Stal nierdzewna a korozja

- Stainless steel - "Stain-less,, - Stal nierdzewna - stal „**korodująca mniej**”
- Niewłaściwe zrozumienie - stal nierdzewna - nie oznacza, że materiał nigdy nie będzie korodować - ulega korozji zdecydowanie mniej i wolniej od innych stali
- Stal nierdzewna wymaga regularnej konserwacji i czyszczenia (*brak zapisów w warunkach gwarancji*)
 - *Jakie metody czyszczenia stosować i jak często*
 - *Jakich środków nie stosować*
- Można stworzyć warunki i je utrzymać, aby stal nierdzewna nie korodowała w długim okresie czasu

- Prawidłowy dobór wykończenia powierzchni
- Świadomy wybór typu produktu (blachy i ich wykończenia)
- Produkty płaskie (rury) - zastosowana obróbka cieplna - wyżarzenie

Stal nierdzewna i jej czyszczenie

- Czyszczenie przemysłowych posadzek betonowych
Unikać kontaktu z detergentami do czyszczenia betonu (zawierają chlorki)
 - Zabezpieczyć przed kontaktem lub intensywnie zmyć powierzchnię
- Czyszczenie stali może wymagać użycia szkodliwych chemikaliów
 - I. Stosować się do instrukcji bezpieczeństwa produktów (zagrożenie zdrowia) i instrukcji jego użycia (możliwa korozja)
 - II. Nie przekraczać dopuszczalnego czasu kontaktu medium ze stalą
 - III. Dokładnie spłukać wodą
- Nie czyścić bezpośrednio na słońcu lub w zbyt wysokiej temperaturze

Stal nierdzewna - procedura czyszczenia rdzy

- Stały brud i zanieczyszczenia **splukać czystą wodą**, przetrzeć powierzchnię miękką szmatką.
- Dla cięższych zabrudzeń - **łagodne mydło lub detergent** i miękka szczotka nylonowa.
- Po czyszczeniu **dokładnie splukać**.
- **Lekka rdza.**
 - Domowe środki czyszczące do stali nierdzewnej zawierające węglan wapnia lub kwas cytrynowy. Dokładnie splukać wodą.
- **Średnie przebarwienia.** Czyścić 10% roztwór kwasu fosforowego. Po czyszczeniu neutralizacja kwasu rozcieńczonym amoniakiem lub łagodnym detergentem alkalicznym. Dokładnie splukać wodą.
- **Silna rdza.** Korzystać z profesjonalnych usługodawców lub dedykowanych produktów do wytrawiania i pasywacji stali.

Chemiczna obróbka powierzchniowa

- **Wytrawianie zanurzeniowe**
- Klasycznie kąpiele ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) ostatnio też $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$
- Zalety:
- Usuwa przebarwienia po spawaniu, zubożoną w chrom warstwę wierzchnią, wtrącenia niemetaliczne i zanieczyszczenie osadzone na powierzchni i wbite w powierzchnię
- Przywraca pierwotną odporność korozyjną stali
- Wady: Ubytek masy, wzrost chropowatości



Chemiczna obróbka powierzchniowa - wytrawianie zanurzeniowe

- Ujawnia wady materiału, błędy w doborze spoiwa i zastosowanie zanieczyszczonych narzędzi



Chemiczna obróbka powierzchniowa

- **Wytrawianie - pasta, natryskowo**
- Udział kwasu ogranicza się do cienkiej warstwy pasty trawiącej
- Brak konwekcji - przenoszenia w paście (wymiana świeżego kwasu do stali i usuwanie z niej produktów korozji zachodzi przez dyfuzję)
- Temperatura: Pasta użytkowana w tej samej temperaturze co stal. W lecie proces przyśpieszony, w zimie spowolniony
- Pasty, środki do natryskiwania - większy udział kwasu niż kąpiele trawiące
- Zwiększa chropowatość powierzchni



Chemiczna obróbka powierzchniowa

- **Pasywacja**
- Z zastosowaniem kwasu azotowego
- Brak silnych kwasów (HF, HCl)
- - nie rozpuszcza tlenków chromu, przebarwień po spawaniu
- Wzmacnia naturalną warstwę tlenków, rozpuszcza wtrącenia
- Środki dostępne w formie płynów
- Pasywacja zanurzeniowo lub przez natrysk, obieg medium
- Nie wpływa na chropowatość - mniejsze ryzyko nierównomiernej obróbki powierzchni - plamy
- Doskonale dla powierzchni szlifowanych lub szkiełkowanych



Chemiczna obróbka powierzchniowa

- **Dekontaminacja**
- Usuwanie wtrąceń i zanieczyszczeń powierzchniowych
- 2-10% roztwory słabych kwasów (kwasu fosforowego, azotowego, octowego, szczawiowego)
- Temperatura 20-90°C
- Większość zwykłych procesów czyszczenia CIP w przemyśle spożywczym/farmaceutycznym to dekontaminacja

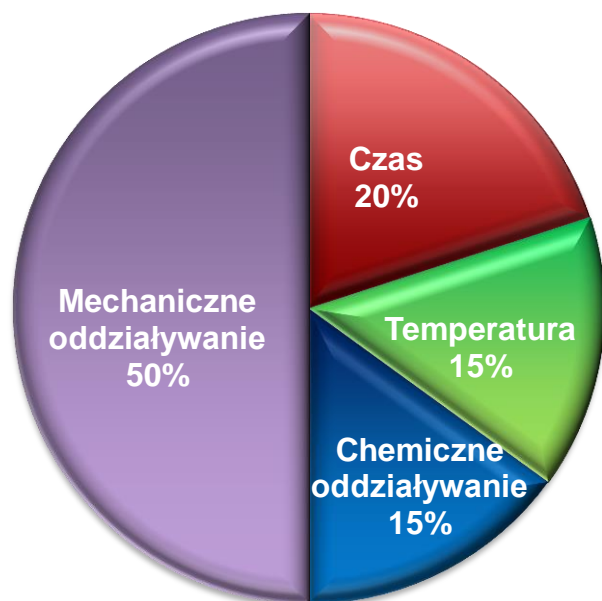


Stal nierdzewna i jej czyszczenie

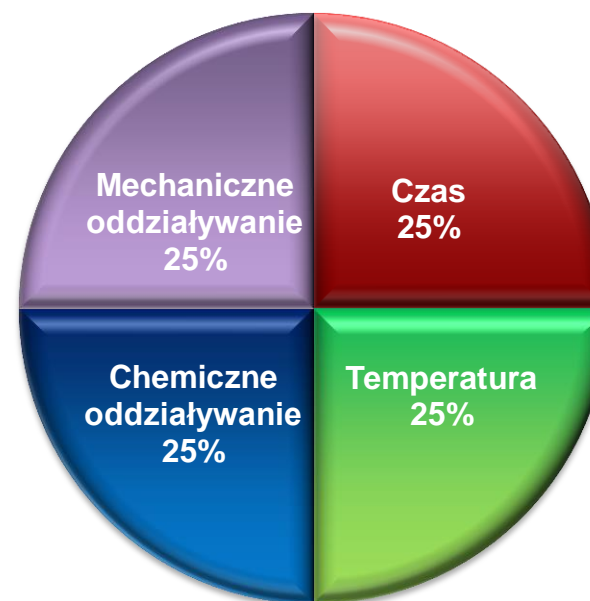
- *Czyszczenie zanieczyszczeń pochodzących od stali niestopowej i cząstek żelaza.*
- Do czyszczenia można zastosować roztwór kwasu szczawiowego nanoszony na powierzchnię za pomocą miękkiej szmatki.
- Pozostawić na powierzchni przez kilka minut (nie trzeć) w celu rozpuszczenia zanieczyszczeń. Dokładnie słuukać wodą.
- Podczas czyszczenia stali nierdzewnej:
 - 1) **NIGDY** nie stosować materiałów silnie ściernych, wełny stalowej.
 - 2) **NIGDY** nie czyścić kwasami nieorganicznymi (zwłaszcza kwasem solnym lub wybielaczami), wybielaczami z zawierającymi podchloryn sodu, które mogą spowodować przebarwienia powierzchni i korozję wżerową
 - 3) **NIGDY** nie dopuszczać do kontaktu stali nierdzewnej ze stalą niestopową

Stal nierdzewna i jej czyszczenie

- *Czyszczenie manualne*



Czyszczenie CIP i COP



clean in place (CIP)

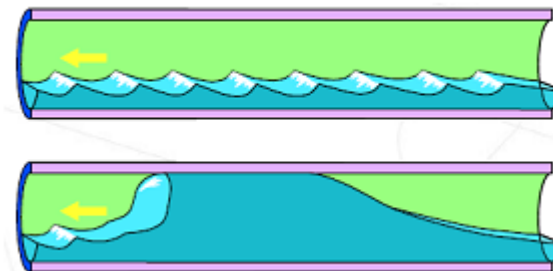
– czyszczenie lokalne

clean out of place (COP)

– czyszczenie zewnętrzne

Stal nierdzewna i jej czyszczenie

- *Woda - najważniejszy składnik efektywnego procesu czyszczenia*
- *Rozpuszczalnik dla brudu i nośnik dla detergentów*
- *W trakcie pierwszego sputkania usuwanych jest ok. 90% zanieczyszczeń*
- *Kluczowy element każdej procedury czyszczenia*
- ***Samo intensywne sputkiwanie powierzchni stali wydłuża jej żywotność***
- *Charakter przepływu*
- *przepływ turbulentny działa podobnie jak roztwór czyszczący*



Stal nierdzewna i jej czyszczenie

- *Czystość wody ma znaczenie*
- Rozpuszczone minerały (sole wapnia i magnezu) mogą wpływać na skuteczność związków chemicznych stosowanych do czyszczenie - efekt twardej wody
- Inne sole mineralne (krzemiany) mogą pozostawiać trudne w usuwaniu osady
- Żelazo - osad tlenków żelaza
- Materia organiczna - może wpływać na skuteczność stosowanych związków chemicznych



Instalacje CIP - Clean in Place

- Przemysł mleczarski
/warunki podobne dla browarnictwa, przemysłu farmaceutycznego/
- Większość problemów korozji wynika ze stosowanych środków chemicznych lub kombinacji ww. środków i przetwarzanych produktów
- Uwaga na
 - Środki do czyszczenia instalacji CIP
 - Środki do dezynfekcji - zawierają podchloryn - wywołuje korozję

Typowy cykl czyszczenia CIP

- Mycie wstępne wodą z poprzedniego cyklu CIP, 25°C, 10 min.
- Mycie zasadą 1,5% (NaOH), 75°C, 30 min.
- Płukanie wodą 25-40°C, 20 min.
- Mycie kwasem 1% HNO₃, 65°C, 20 min.
- Mycie końcowe świeżą zimną wodą do momentu wyplukania osadów.
Woda zbierana do kolejnego cyklu CIP

Instalacje CIP - Clean in Place

- 1-2% NaOH - słaba zasada
- 1-2% HNO₃ - kwas utleniający
- Stosowane substancje nie są groźne dla większości stali
- Proces CIP sam w sobie nie stanowi problemu

- Często stosuje się także H₂SO₄+H₂O₂ - działa utleniająco
- Kwas cytrynowy - skuteczny przeciw solom żelaza - Fe(OH)₃

- Niebezpieczeństwo:
 - Pozostałości środków czyszczących lub środki do dezynfekcji pozostaną w instalacji CIP i kolejno mieszają się z produktem
 - Zmieszanie HNO₃ z produktami zawierającymi sole /solanka w przemyśle mleczarskim/
 - Zbyt długi czas kontaktu (niezgodny z zaleceniami)
 - Czynniki konstrukcyjne

Instalacje CIP - Cleaning in Place

Wpływ chropowatości powierzchni

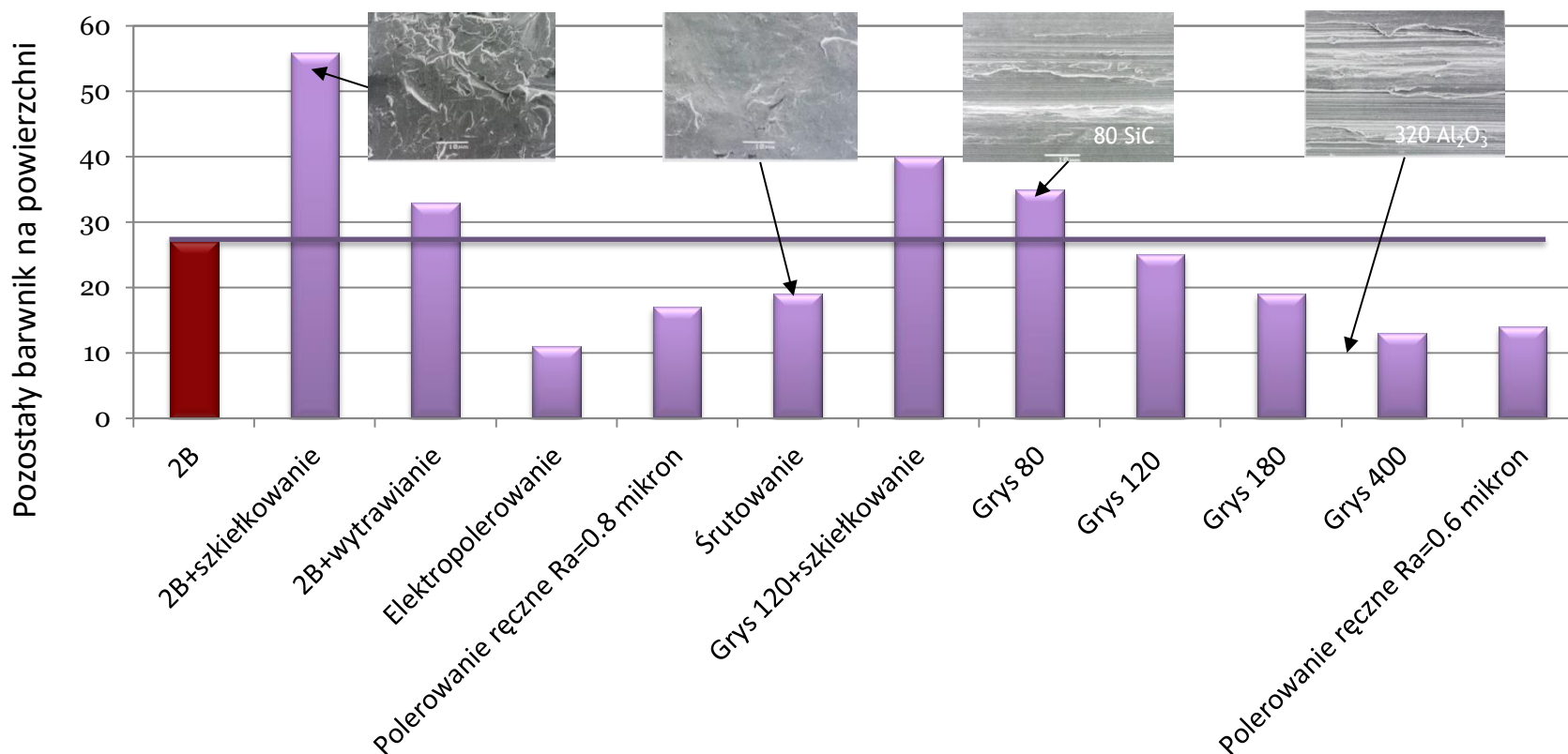
- ✓ Im większa chropowatość powierzchni, tym więcej substancji - zanieczyszczeń może się do niej przykleić.
- ✓ Im większa chropowatość powierzchni, tym trudniej ją czyścić.
- ✓ **Im więcej zanieczyszczeń na powierzchni, tym niższa odporność korozyjna.**

Wymagania dla instalacji CIP

- chropowatość powierzchni nie większa jak $Ra\ 0.8\mu\text{m}$ dla kontaktu z pożywieniem
- Zbiorniki procesowe - bioreaktory preferencyjnie elektropolerowane $Ra < 0.3\mu\text{m}$
- Zbiorniki procesowe , rurociągi, inne komponenty CIP (brak kontaktu z produktem) $Ra\ 0.4\text{-}0.5\mu\text{m}$ bez elektropolerowania

Stan powierzchni a podatność na czyszczenie

- Podatność na czyszczenie różnych powierzchni - zanieczyszczenie barwionym jogurtem i zmycie wodą (skumulowane 10 testów)
- Zaskakująco dobre wyniki: ręczne polerowanie i śrutowanie

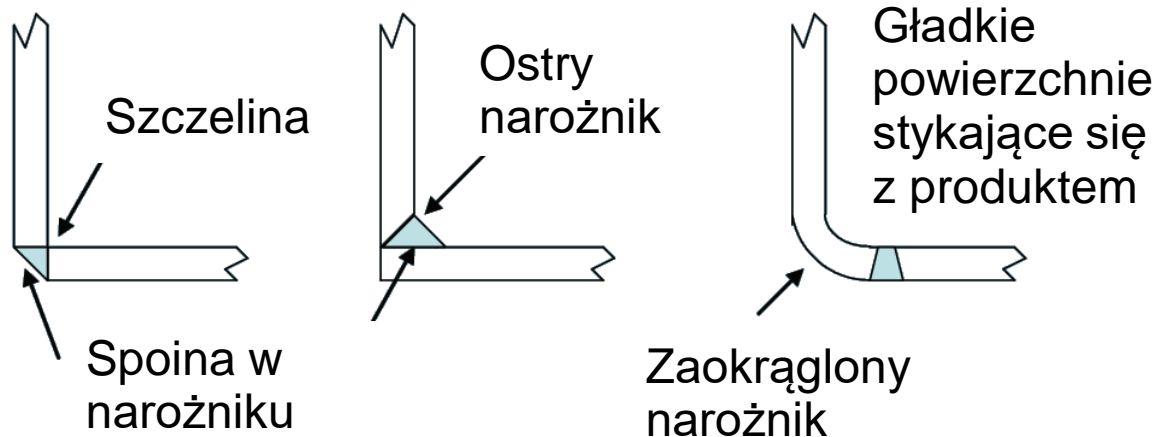


Źródło: „Surface treatment of stainless steel – optimizing the surface while focusing on food hygiene and life-time of the equipment” 2007

Instalacje CIP - Cleaning in Place

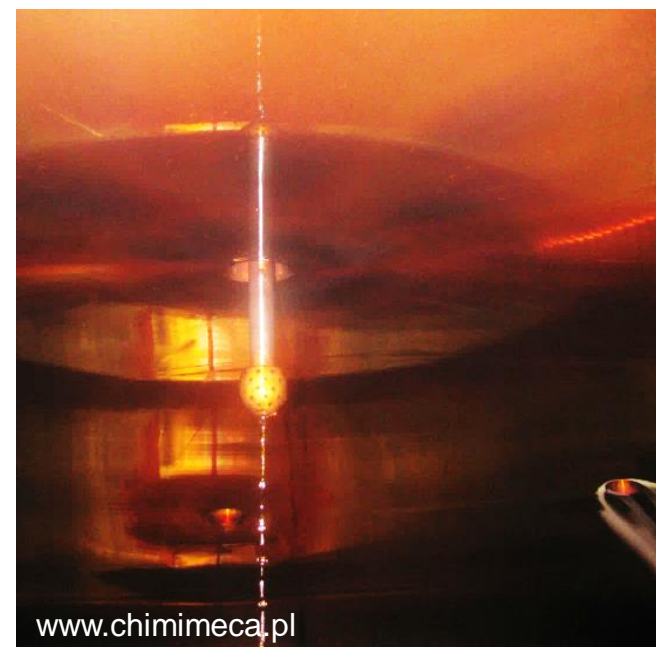
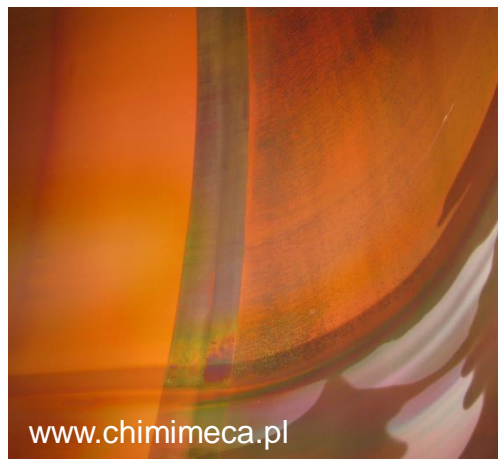
Wykonanie instalacji

- **projekt elementu** - brak wąskich szczelin,
- unikać płaskich den zbiorników lub obszarów **stagnacji medium** - mogą wytrącać się osady,
- zapewnić pełny spływ w rurociągach i zbiornikach - całkowite osuszenie
- naroża powinny być zaokrąglone, unikać kątowych naroży,
- spoiny na ścianach bocznych nie w narożnikach - również odpowiednio wygładzone



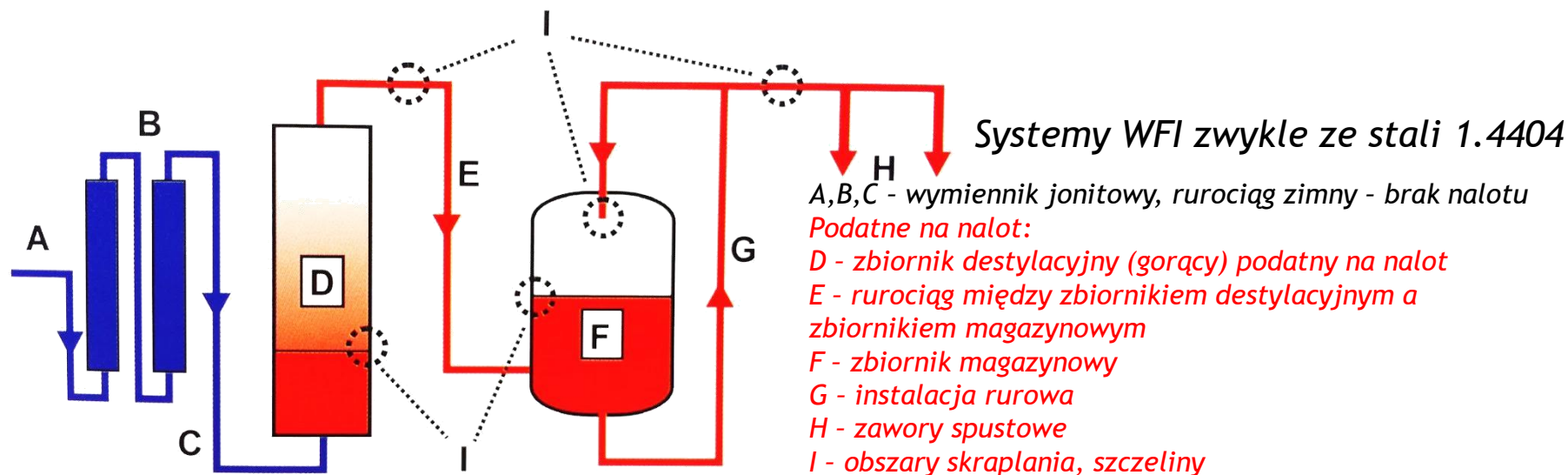
Instalacje CIP - Cleaning in Place

- **Rouge - Rouging - Nalot tlenków żelaza**
- Na powierzchni stali - warstwa tlenków i wodorotlenków żelaza (rdza)
- Słaba forma korozji - nie powoduje wżerów i innych problemów wpływających na żywotność elementów
- Gatunki wysokostopowe bardziej odporne (im >PREN tym mniej korozji) 1.4539, 1.4462, 1.4404, 1.4307
- Problem w przemyśle farmaceutycznych - bardzo czysta woda
- Nalot powstaje niezależnie od wykończenia powierzchni



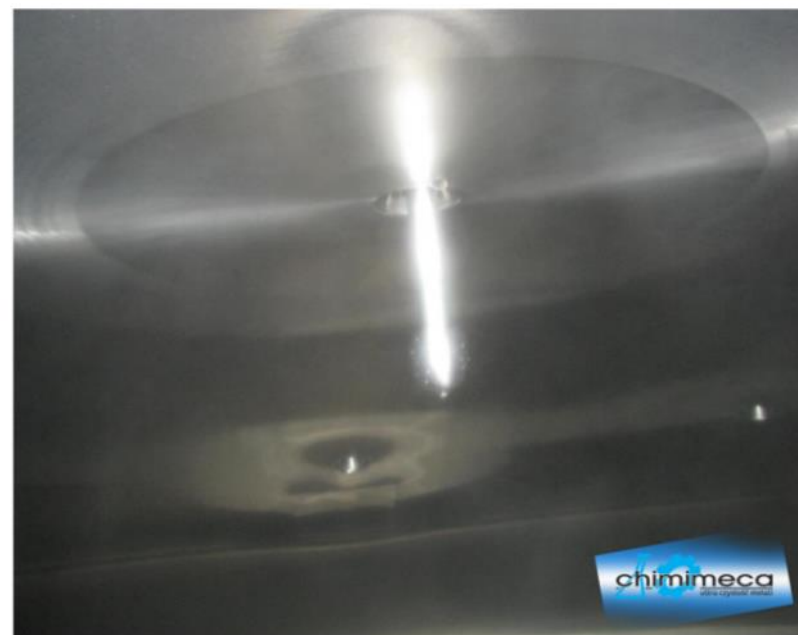
Instalacje CIP - Cleaning in Place

- **Rouge - Rouging - Nalot tlenków żelaza**
- Systemy WFI gorącej wody do wstrzykiwania ($>90^{\circ}\text{C}$)
- Najsilniej na styku fazy ciekłej i pary (I) ale również w innych miejscach systemu (zaznaczone na czerwono)
- Zbiorniki alkaliczne - szczególnie podatne (grubszy i trudniejszy w usuwaniu osad)
- Może występować z wodach dejonizowanych (RO, destylowanej, itd.)
- W autoklawach do sterylizacji



Instalacje CIP - Cleaning in Place

- **Rouge - Rouging - Nalot tlenków żelaza**
- Usuwanie - kwas cytrynowy
- Siłę kwasu można zwiększyć przez dodatek kwasu fosforowego
- Temperatura czyszczenia 70-90°C
- Czyszczenie może wymagać kilku godzin
- Dedykowane kompozycje kwasów dla instalacji CIP

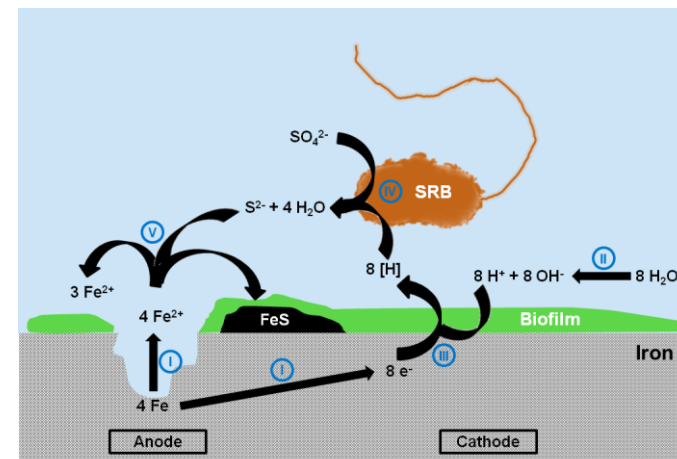


Korozja mikrobiologiczna

- Oddziaływanie aktywności metabolicznej mikroorganizmów
- Na powierzchni koncentracja mikroorganizmów - **biofilm**
- Biofilm wpływa na procesy elektrochemiczne zachodzące na powierzchni metalu
- Produkty przemian metabolicznych wywołują zjawiska korozji

- Mikroorganizmy - powodują niszczenie metali
 - Bakterie tlenowe
 - Bakterie beztlenowe

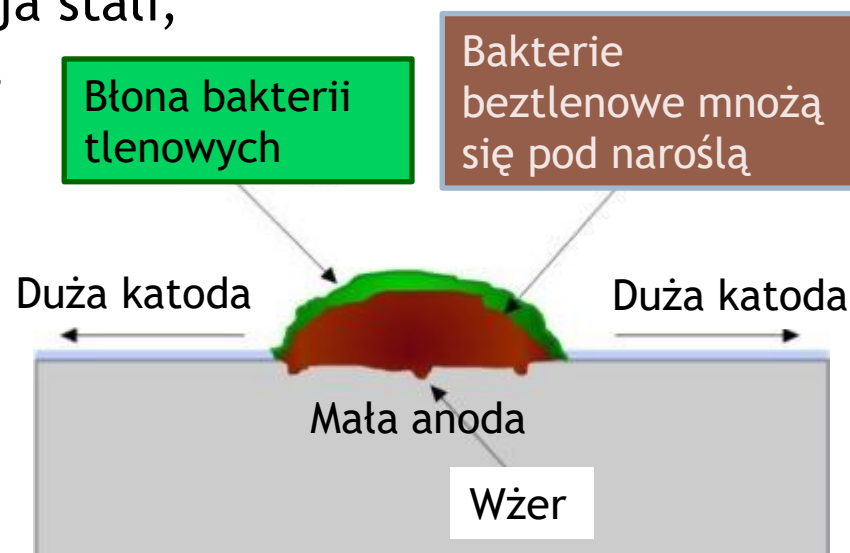
- bakterie produkujące kwasy APB,
- bakterie redukujące siarczany SRB
- bakterie denitryfikacyjne,
- bakterie redukujące żelazo
- wiele innych



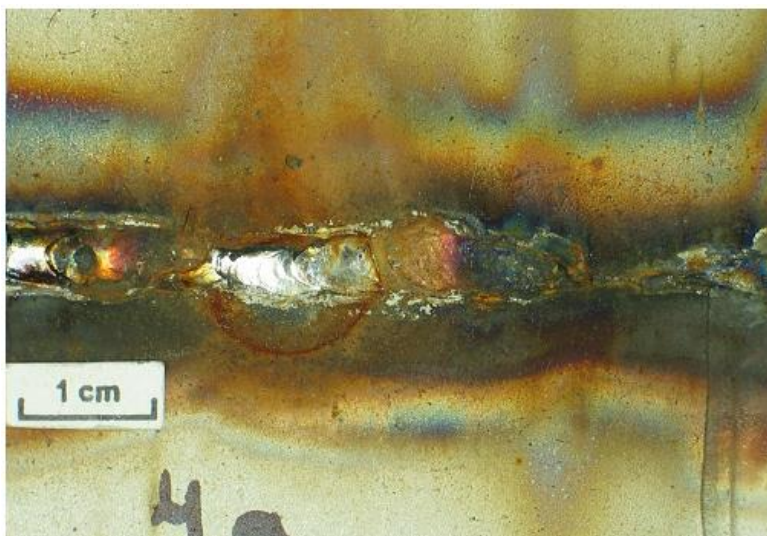
Scheme of iron corrosion by SRB based on reactions as suggested by the cathodic depolarization theory. I, iron dissolution; II, water dissociation; III, proton reduction; IV, bacterial sulfate reduction and V, sulfide precipitation.
Source: Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review
World Applied Sciences Journal 17 (4): 524-531, 2012

Korozja mikrobiologiczna

- Na powierzchni koncentracja bakterii tlenowych
- Gruba warstwa - ogranicza poziom tlenu pod warstwą osadu tworząc szczelinę (bakterie wytwarzają duże ilości tlenku żelaza)
- Pod powierzchnią narośli mnożą się bakterie beztlenowe SRB
- Połączone oddziaływanie bakterii redukujących żelazo (bakterie tlenowe) i bakterii redukujących siarczan SRB (beztlenowe)
- Brak tlenu - nie zachodzi repasywacja stali, co powoduje atak korozji wżerowej, szczelinowej



Korozja mikrobiologiczna

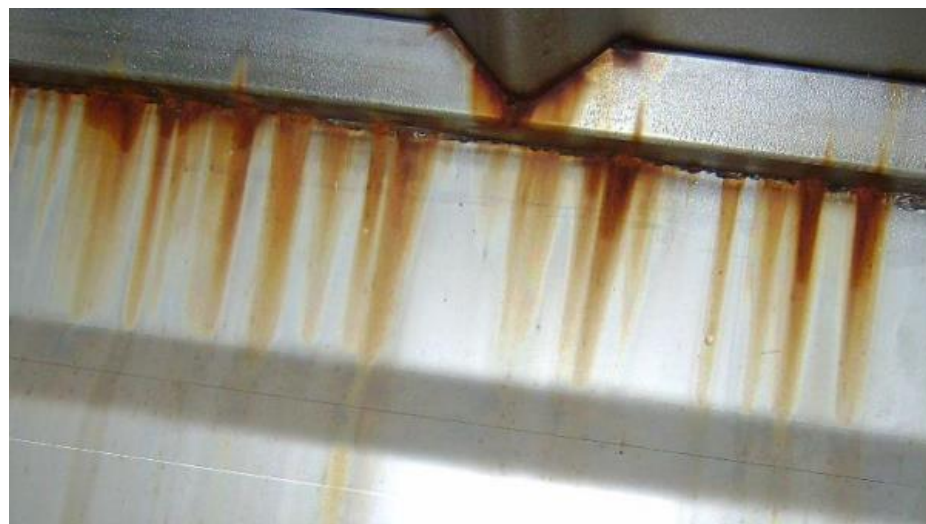


- Korozja w systemach przeciwpożarowych
- woda pobierana z rzeki (1mg/l Cl^-)
 - woda wodociągowa (25mg/l Cl^-)
 - Awaria po kilku latach eksploatacji
 - Przyczyna - brak dostatecznego wytrawiania spoin i stagnacja medium

Zbiornik wody (stagnacja medium, wysokie stężenie Fe) - nacieki korozyjne

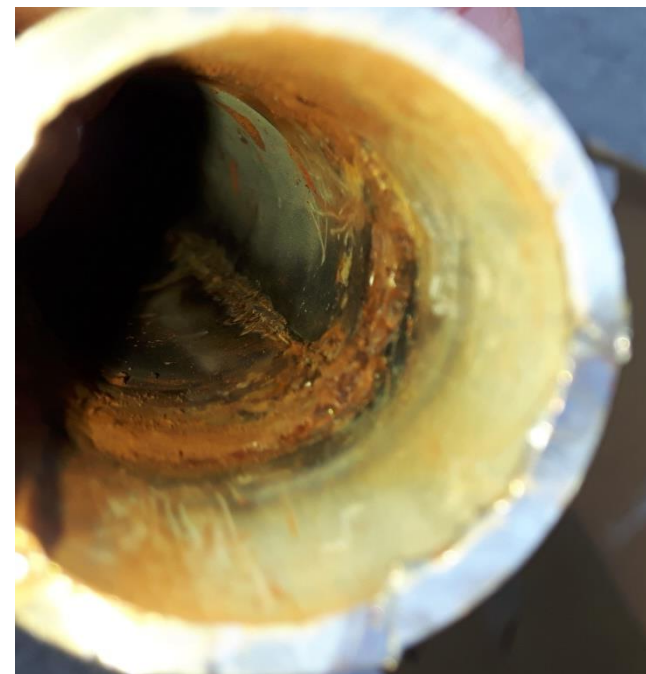


RESEARCH REPORT No VTT-R-01556-08 12.2.2008, Corrosion of Stainless Steel in Fire Protection Systems



Korozja mikrobiologiczna

- Woda: podwyższone stężenie jonów żelaza, (brak siarczanów - aktywny proces)
- Brak przepływu medium
- Brak sterylizacji
- Temperatura 20-35° - najbardziej dogodna dla rozwoju bakterii
- Martwa przestrzeń w rurociągach i zbiornikach



Korozja mikrobiologiczna - zapobieganie

- Słukać i całkowicie osuszyć elementy wyposażenia zaraz po zatrzymaniu pracy instalacji
- W miejscach gdzie mogą zbierać się i mnożyć drobnoustroje stosować wyższe natężenie przepływu,
- Filtrować wodę dla usunięcia z niej zawiesin, które mogą powodować osady i stanowić schronienie dla bakterii,
- Uzdadniać lub sterylizować wodę
- Regularnie czyścić

- Ograniczać warunki sprzyjające korozji szczelinowej i wżerowej
 - spowolnienie narastania biofilmu
 - możliwość jego kontroli



Korozja mikrobiologiczna

Dezynfekcja wody dla zapobiegania korozji mikrobiologicznej

Środki przeznaczone do dezynfekcji chemicznej wody pitnej na bazie:

- dwutlenku chloru (ClO_2) /wymaga systemu dozowania/
- dichloroizocyjanuran sodu (NaDCC)
- Inne (podchloryn sodu, wapno chlorowane, ...)
- Muszą być stosowane zgodnie z zaleceniami producenta
- Zawierają różne stężenia czynnego chloru

Korozja mikrobiologiczna

Dezynfekcja wody dla zapobiegania korozji mikrobiologicznej

- Środki na bazie podchlorynu sodu największe ryzyko korozji stali nierdzewnej (przedawkowanie, bezpośredni kontakt ze stężonym roztworem)
- dichloroizocyjanuran sodu (NaDCC) (niższe ryzyko korozji)

Inne metody dezynfekcji:

- Ozonowanie (nieškodliwe dla stali)
- promieniowanie ultrafioletowe
- W systemach przeciw pożarniczych wtłaczanie do instalacji N_2

Solution	Coupon	Time (weeks)	
		1	8
Water	304L		
	316		
Bleach 50,000 ppm	304L	CC	CC,C,PR,G
	316	CC	CC,C,P,G
Bleach 1:10 5,000 ppm	304L	CC,C,P	CC,C,PR,M
	316	CC,C,P	CC,C,PM
Bleach 1:50 1,000 ppm	304L		C
	316		C
NaDCC 1,000 ppm	304L		
	316		
NaDCC 200 ppm	304L		
	316		

C - korozja początkowe stadium

CC- zmiana koloru powierzchni w wyniku korozji

G- pęcherzyki gazu wydzielają się z metalu

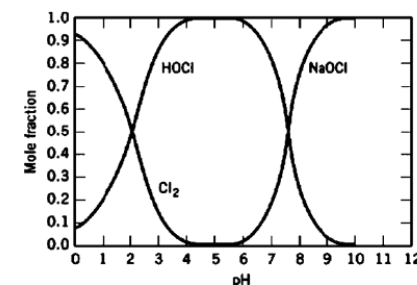
M - wytrącanie się metalu, ciemne osady w zlewce

P - korozja wżerowa

R - Rdza na powierzchni próbek

Dezynfekcja - działanie bakteriobójcze

- Odrębny proces, niezależny od czyszczenia
 - Środki odkażające (rozpuszczalne w wodzie, środki powierzchniowo czynne lub zawierają ich dodatek)
 -
1. Produkty nieorganiczne zawierające chlor - zwykle podchloryn wapnia lub sodu
 - skuteczne w wysokim stężeniu
 - materia organiczna może zmniejszyć działanie
 - temperatura i pH może wpływać na skuteczność
 - stosunkowo odporne na twardość wody
 - nie pozostawiają żadnych warstw na powierzchni, ale jeżeli niedokładnie wypłukane mogą pozostawić zapachu lub smaku
 - dobre działanie bakteriobójcze przeciwko wielu mikroorganizmom;
 - mogą powodować korozję stali nierdzewnej jeżeli nie będą dostatecznie wypłukane
 - minimalne wymagane stężenie - 50 ppm (mg/l).



Dezynfekcja - działanie bakteriobójcze

2. Produkty organiczne zawierające chlor - chloramina-T, kwas di- lub tri-chloroizocyjanurowy
 - wolniejsze działanie bakteriobójcze niż podchloryny
 - podobne ograniczenia i cechy jak dla podchlorynów
 - stosunkowo słabo drażniące dla skóry
 - względnie nie powodują korozji stali nierdzewnej
 - minimalne wymagane stężenie - 200 ppm (mg/l)



Tabletki NaDCC
dichloroizocyjanuran sodu

Dezynfekcja - działanie bakteriobójcze

3. Jodofory - roztwory wodne jodu, jodku sodu lub potasu i różnych substancji organicznych.
 - szybkie działanie bakteriobójcze w kwaśnym zakresie pH w zimnej i / lub twardej wodzie
 - mniejszy wpływ materii organicznej niż dla podchlorynów
 - nietoksyczne w zwykłych stężeniach
 - nie drażniące dla skóry
 - kolor roztworu (żółty, bursztynowy) proporcjonalny do stężenia
 - nie powodują plam, przebarwień
 - względnie nie powodują korozji stali nierdzewnej
 - minimalne wymagane stężenie - 12,5 ppm (mg/l)

Dezynfekcja - działanie bakteriobójcze

4. Czwartorzędowe związki amoniowe - złożone di- lub tri-metylo lub butylo- związki organiczne zawierające chlorek amonu.
 - stopień rozcieńczenia zazwyczaj określa działanie bakteriobójcze
 - bardzo selektywne niszczenie różnych typów organizmów
 - mogą tworzyć niepożądaną warstwę biofilmu na powierzchni
 - nie drażniące dla skóry
 - bez smaku lub zapachu w zwykłych roztworach
 - niekompatybilne z mydłem i niektórymi detergentami
 - nie powodują korozji stali nierdzewnej
 - minimalne wymagane stężenie - 200 ppm (mg/l)

Podsumowanie

- Niewłaściwa konserwacja lub jej brak może zmniejszyć odporność korozyjną i wywołać zjawiska korozji
- Informacje o sposobie czyszczenia, stosowanych środkach, cyklicznej inspekcji powinny być zawarte w warunkach gwarancji, instrukcjach stanowiskowych
- Prawidłowa obróbka, przetwarzania, wykonanie, montaż instalacji
- Dla wody stojącej - cykliczne wymuszenie obiegu, dezynfekcja wody - zapobieganie korozji MIC
- Stosowanie się do instrukcji użytkowania środków chemicznych



Dziękuję za uwagę

dr inż. Zbigniew Brytan

zbigniew.brytan@polsl.pl

Tel: (0048) 32 237 12 76

Politechnika Śląska w Gliwicach

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

www.imiib.polsl.pl