

NEKI KOROZIONI PROBLEMI PLAMENO – DIMNE STRANE KOTLA SOME CORROSION PROBLEMS ON FLAME – FUME SIDE OF BOILER

Pregledni rad / Review paper

UDK /UDC: 620.193.94: 621.18

Rad primljen / Paper received: 25.04.2007.

Adresa autora / Author's address:

HIP AZOTARA d.o.o, Pančevo

branka.osljanac@hip-azotara.co.yu

Ključne reči

- korozijski agensi
- korozijski procesi
- visokotemperaturna korozija
- niskotemperaturna korozija

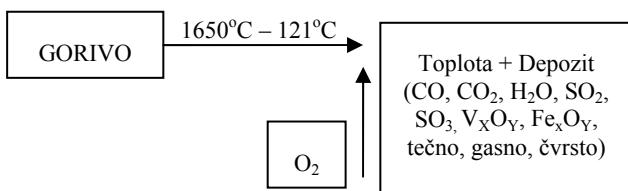
Izvod

Osnovni izvor korozionih problema kotla sa plameno-dimne strane je depozit nastao taloženjem produkata sagorevanja. Na korozivnost depozita imaju uticaja pre svega hemija goriva, radni uslovi i primjenjeni konstrukcijski materijali. U ovom prilogu razmatrani su uslovi nastajanja depozita i neki korozijski procesi koje depozit izaziva kod kotlova koji kao gorivo koriste mazut, sa osvrtom na njihovo suzbijanje.

UVOD

Proces sagorevanja pojednostavljeno predstavlja reakciju kiseonika sa osnovnim hemijskim elementima u gorivu (C, H, S).

Sagorevanje u kotlu (sl. 1) odigrava se na temperaturi od 1650°C do 121°C na izlazu dimnih gasova, ili nižoj /3/, i shodno tome korozijski procesi mogu biti visoko i nisko temperaturni.



Slika 1. Shema procesa sagorevanja u kotlu

Zavisno od količine vazduha (kiseonika), sagorevanje u kotlu može biti u oksidacionoj ili redukcionoj atmosferi. Korozijski konstituenti goriva – korozijski agensi, pri sagorevanju prelaze u depozit i zavisno od radnih uslova, određuju tip i intenzitet koroziskog razaranja.

Keywords

- corrosive agents
- corrosion processes
- high-temperature corrosion
- low-temperature corrosion

Abstract

The basic source of corrosion problems on the flame-fume side of boiler is a deposit produced from precipitation of combustion products. Fuel chemistry, operating conditions and the applied structural materials exhibit prime effects on deposit corrosivity. Conditions for deposit formation and some corrosive processes caused by the deposit on boilers fuelled by oil are considered here with an retrospective view on their control.

GORIVO I KOROZIJSKI AGENSI

Mazut

Mazut je gorivo koje čine teški ostaci pri preradi nafte sa visokim sadržajem sumpora i metalnih jedinjenja. Konstituenti koji se nalaze u mazutu, a imaju najviše uticaja na korozijске procese (korozijski agensi) su vanadijum, sumpor, hlor, kalcijum i natrijum, /5/.

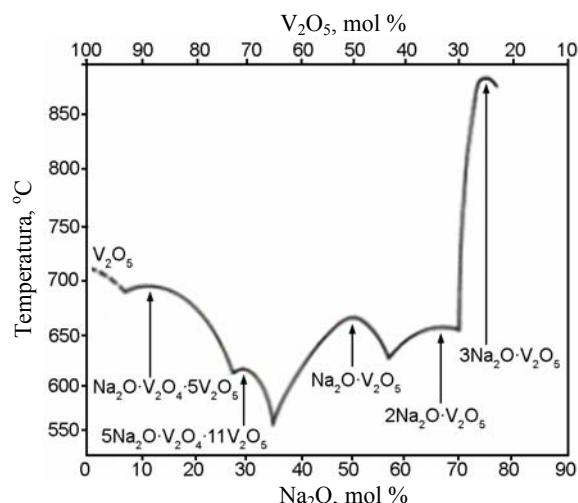
Vanadijum

Vanadijum se u polaznoj sirovini, nafti, nalazi u obliku jedinjenja $C_{36}H_{40}O_5N_4V$, /7/.

Koncentracija vanadijuma u gorivu je relativno niska, oko 300 ppm, ali ga u depozitu može biti i preko 80%. Zbog koncentracijskog efekta, teško je odrediti povoljan nivo vanadijuma u gorivu. U sмеши sa drugim konstituentima depozita gradi jedinjenja niske tačke topljenja (sl. 2), /6/. Istopljena vanadijumova jedinjenja razaraju zaštitne oksidne slojeve metala i stvaraju uslove za ubrzane korozijске procese.

Kalcijum

Kalcijum u mazutu ne izaziva korozijске procese, ali može da nadgradi teško rastvorni depozit koji na mestima depozicije izaziva lokalne promene metalne površine.



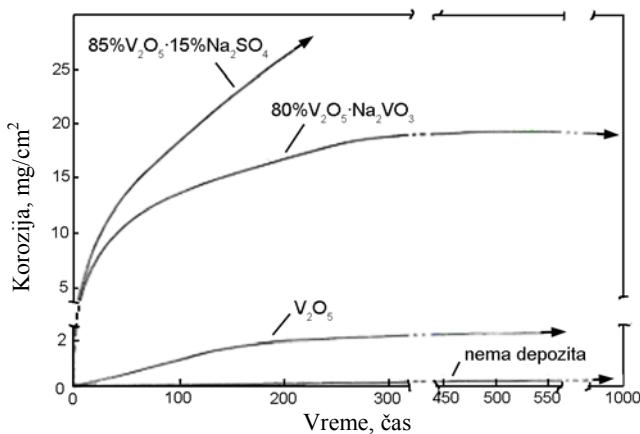
Slika 2. Odnos temperature i sastava istopljenih komponenata

Natrijum

Natrijum je primarni element koji sa vanadijumom gradi jedinjenja niske tačke topljenja (sl. 2). Ne postoje usaglašeni stavovi o uticaju natrijuma; neke studije ukazuju da natrijum nema uticaja na korozione procese, dok se u drugim studijama natrijum smatra glavnim izazivačem ubrzaniog koroziskog razaranja.

Sumpor

Sumpor i njegova jedinjenja ubrzavaju korozione procese konstrukcijskih materijala. Sumpor iz goriva (sadržaj 0,6% do 3,6%) pri sagorevanju prelazi u sumpor vodonik, ako su lokalni uslovi reduksijski, ili se oksidiše u sumpor dioksid, ili, u prisustvu katalizatora (vanadijum pentaoksid i gvožđe oksid) prelazi u sumpor trioksid. Sumpor trioksid reaguje sa natrijumovim i kalijumovim jedinjenjima gradeći jako korozione sulfate i pirosulfate niske tačke topljenja, ili sumpornu kiselinu. Sumporna jedinjenja povećavaju brzinu korozije depozita koji sadrži vanadijum i natrijum (sl. 3), /6/.



Slika 3. Uticaj jedinjenja (tečnih) Na, S, i V

Hlor

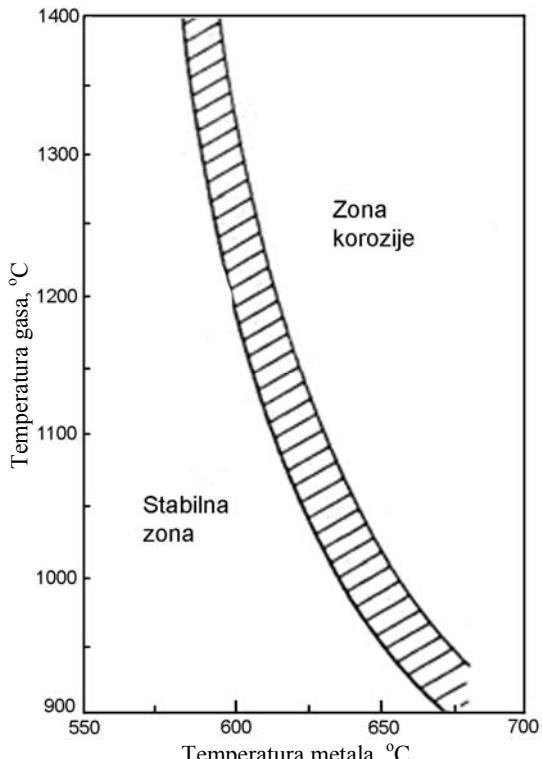
Hlora u loživom mazutu ima oko 100 ppm. Hlor ubrzava korozione procese. U depozitu se detektuje kao NaCl i ubrzava korozisko delovanje V_2O_5 . Iznenadujuće je da HCl u gasnom stanju nema efekta na korozivnost depozita iz mazuta, /6/.

RADNI USLOVI

Temperatura metala

Povećanjem temperature metala povećava se i brzina korozije (sl. 4), /6/.

Povećanje temperature metala povećava mogućnost da se dostigne temperatura topljenja korozivnog depozita. Jednom istopljeni depozit povećava temperaturu metala, a time i brzinu korozije, oksidacija i drugi korozioni procesi se aktiviraju. Na povećanje temperature metala, zida cevi kotla, utiče kako spoljni depozit sa plameno dimne strane, tako i depozit sa paro-vodene strane (sl. 4), /6/.



Slika 4. Oblast očekivane korozije metala kao funkcija temperature gase i metala, /6/

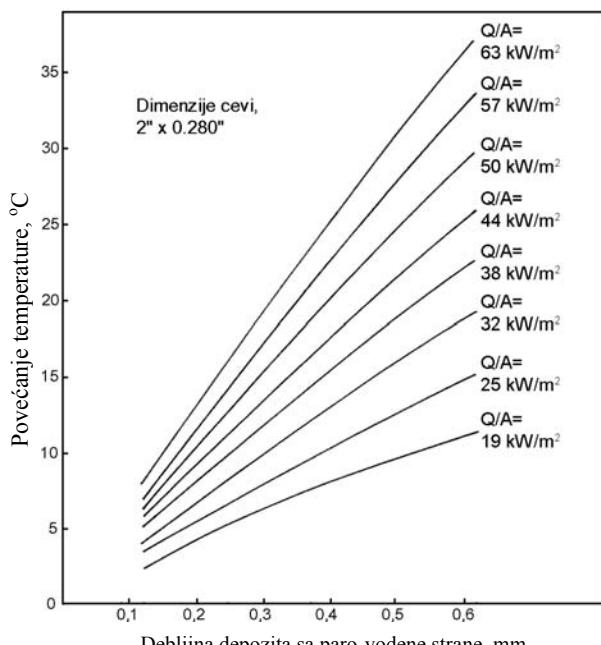
Temperatura gase

Brzina korozije se povećava i sa povećanjem temperaturu gase (sl. 4). Temperatura gase utiče na toplotni fluks, menja brzinu stvaranja depozita i kontroliše pritisak isparljivih korozivnih jedinjenja vanadijuma i natrijuma. Veći toplotni fluks povećava temperaturu metala (sl. 5). Taloženje – depozicija vanadijumovih i natrijumovih jedinjenja nastaje kondenzacijom iz gasne faze.

Višak vazduha

Sniženjem viška vazduha pri sagorevanju goriva može se sniziti brzina razaranja materijala cevi (pregrejača). Postoji kritični parcijalni pritisak kiseonika u vazduhu, ispod kojeg ne nastaje korozija. Nizak nivo viška vazduha sprečava oksidaciju vanadijumovog jedinjenja V_2O_4 do V_2O_5 , koje je korozivna forma vanadijuma.

Kontrolom produkata sagorevanja na izlazu iz kotla (ekonomajzera) moguće je kontrolisati višak vazduha u kotlu (tab. 1), /2/.



Slika 5. Uticaj debljine depozita sa paro-vodene strane na temperaturu metala i topotni fluks

Tabela 1. Sastav produkata sagorevanja na izlazu iz ekonomajzera u zavisnosti od viška vazduha

Višak vazduha	Produkti sagorevanja
manje od 0,87	N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , CO, H ₂
od 0,87 do 1,23	N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , CO, H ₂ , OH, O ₂
više od 1,23	N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , O ₂

Međutim, kontrola korozionih procesa preko sniženja viška vazduha pri sagorevanju u kotlu ne može se uvek uspešno primeniti u eksploraciji kotla.

VISOKOTEMPERATURNA KOROZIJA

Vanadijumska korozija

Visokotemperaturnoj koroziji izložene su metalne površine kotla temperature 575°C do 650°C kada gorivo, mazut, sadrži vanadijum, a sagorevanje se odvija sa viškom vazduha. Pri sagorevanju mazuta moguće je iz prisutnog vanadijuma obrazovanje oksida VO, V₂O₃, V₂O₄ i V₂O₅. Oksidi vanadijuma niže valentnosti su teško topljivi, ali je za oksidaciju V₂O₄ dovoljan čak i kiseonik oslobođen u procesu disocijacije CO₂ kao produkt sagorevanja, /7/. Vanadijum se praktično nalazi u obliku pentaoksida, tačke topljenja 675°C. Znači, već mali višak vazduha olakšava nastajanje V₂O₅. Na temperaturi iznad tačke topljenja, ukupan sadržaj V₂O₅ se nalazi u fazi pregrevane pare, a ispod ove temperature kondenzuje se i očvršćava. Natrijum koji je u mazutu prisutan u obliku NaCl, pri sagorevanju sa prisutnim sumporom gradi Na₂SO₄.

Pri nastajanju depozita (šljake) prvo se kondenzuju pare alkalnih metala i vanadijuma iz gasne faze. Ove komponente međusobno reaguju, a istovremeno se odigrava i proces obrazovanja sulfata, koji čini 30–40% depozita. Sastav i brzina taloženja depozita zavise od temperature površine koju okružuju proizvodi sagorevanja. Sa porastom temperature zida cevi iznad 780°C, koncentracija V₂O₅ se smanjuje, tako da iznad 900°C depozit praktično ne sadrži V₂O₅ (tab. 2).

Tabela 2. Sadržaj V₂O₅ u depozitu pri sagorevanju mazuta, u zavisnosti od temperature zida cevi

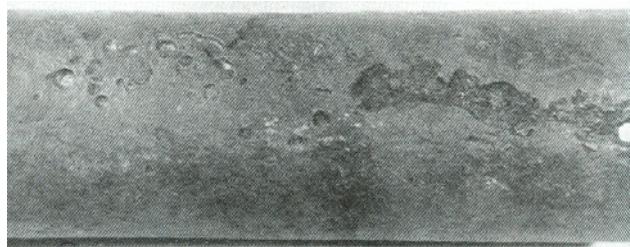
Temperatura, °C gasa	Temperatura, °C cevi	Koncentracija V ₂ O ₅ , %
		%
1065	985	0,0
827	780	5,3
475	465	11,7

Sniženjem temperature zida cevi ispod 985°C raste koncentracija V₂O₅.

Korozionski procesi gvožđa, kao glavne komponente čelika, nastaju već na 200°C, tako da se stvara Fe₂O₃; iznad 400°C nastaje Fe₃O₄, a iznad 575°C FeO. Daljim povećanjem temperature brzina oksidacije naglo raste zbog prelaska ferita u austenit u temperaturnom području između 720°C i 780°C. Kod feritno-perlitnih čelika dimni gasovi ne deluju samo na ferit nego i na cementit Fe₃C. Ako je brzina oksidacije ugljenika veća od brzine oksidacije gvožđa, ispod sloja oksida nastaje razugljeničeni sloj čelika. Iznad sloja korozionih produkata, u depozitu, može biti V₂O₅ koji u smeši sa jedinjenjima natrijuma i metastabilnih oksida može da se topi na oko 500°C i izazove katastrofalnu koroziju uz pojavu interkristalne korozije, naročito zavarenih spojeva.

Visokotemperaturna korozija se manifestuje kao vid rupičaste korozije sa prslinama i teškim oštećenjima.

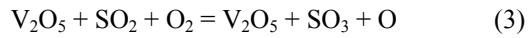
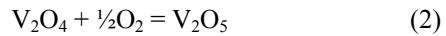
Konstrukcijski materijali pregrevanja kotla korodiraju po ovom mehanizmu (sl. 6), /3/.



Slika 6. Visoko temperaturna vanadijumska korozija cevi sa pregrevanja

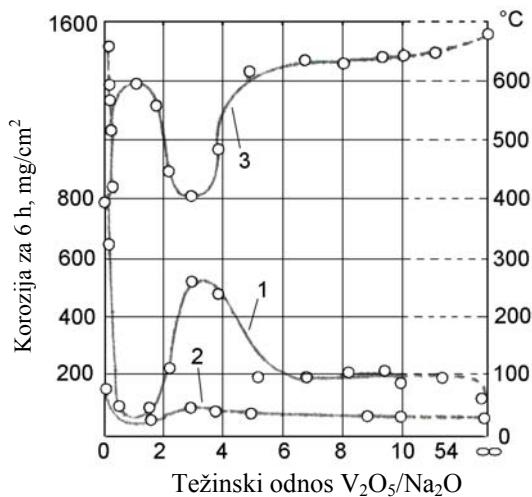
Ovaj korozionski proces nastaje pri temperaturi topljenja agresivnog V₂O₅ i proporcionalan je koncentraciji V₂O₅ na metalnoj površini. U prisustvu Na₂O, sulfata i hlorida, razrajuće dejstvo V₂O₅ se pojačava.

Mehanizam katastrofalne oksidacije je katalitičkog karaktera:



Oslobodenii visoko aktivni atomski kiseonik je direktni agens korozije.

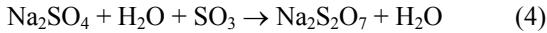
Na 700°C ovaj vid korozije ima katastrofalte razmere, a rastopljeni depozit (šljaka) i obezbeden dotok kiseonika metalu su neophodni uslovi za stvaranje korozije. Brzina reakcije ne zavisi od debljine oksidnog sloja u trenutku topljenja, već od težinskog odnosa V₂O₅/N₂O i temperature topljenja šljake (sl. 7), /7/.



Slika 7. Korozija i temperatura topljenja soli mazuta u zavisnosti od odnosa V_2O_5/Na_2O : 1–korozija čelika na $700^{\circ}C$; 2–uz dodatak SiO_2 ; 3–temperatura topljenja

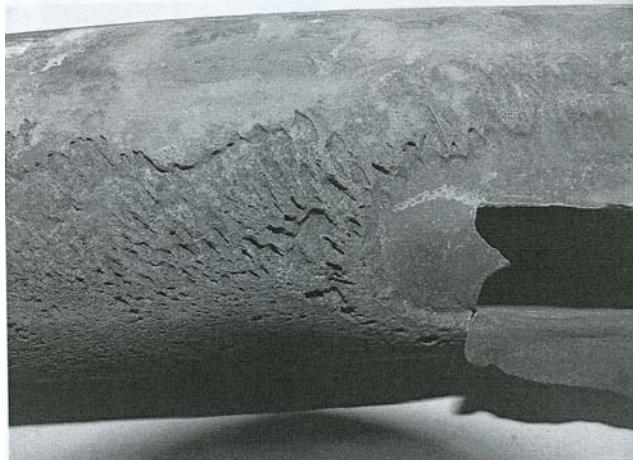
Korozija istopljenim sumpornim solima

Pri sagorevanju u reduksijskim uslovima stvaraju se isparljiva sumporna jedinjenja, pirosulfati $Na_2S_2O_7$ i natrijum bisulfati $NaHSO_4$, /3/, prema jednačini:



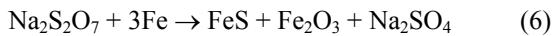
Nastali pirosulfati i bisulfati su jedinjenja niske tačke topljenja ($NaHSO_4$ – $249^{\circ}C$, $Na_2S_2O_7$ – $397^{\circ}C$), a u prisustvu vanadijum pentaoksida stvara se eutektikum tačke topljenja $289^{\circ}C$.

Uslovi za utečnjavanje ovih soli postoje u zoni parovodenih cevi gde se deponuju i izazivaju intenzivno lokalno korozisko razaranje zida cevi (sl. 8), /1/.



Slika 8. Jako korozisko oštećenje vodene cevi kotla nastalo ispod soli tečnih pirosulfata

Proces intenzivnog razaranja materijala cevi ispod tečnih soli (sulfidacija i oksidacija) odigrava se prema relaciji:



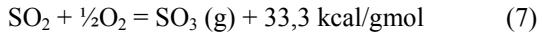
NISKOTEMPERATURNA KOROZIJA

Korozija sumpornom kiselinom

U eksploraciji kotla intenzivni koroziski proces može izazvati sumporna kiselina koja nastaje kada temperatura metala pojedinih komponenti kotla (ekonomajzer, vazdušni grejač) padne ispod tačke rose sumporne kiseline iz dimnih gasova.

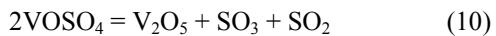
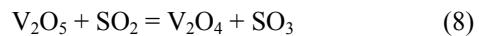
Temperatura pri kojoj sumporna kiselina počinje da kondenzuje varira od $116^{\circ}C$ do $166^{\circ}C$ ili više, zavisno od koncentracije SO_3 i vodenih parova u gasu, /3/.

Hlađenjem dimnih gasova nastaje delimična oksidacija SO_2 , koji nastaje iz sumpora pri sagorevanju goriva, u SO_3 :



Ovo je vrlo spor proces, ali ga katalitički ubrzavaju razni oksidi, naročito V_2O_5 .

Heterogeni katalitički proces se odvija po sledećim relacijama:



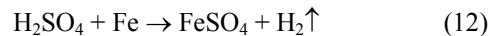
U temperaturnom intervalu od $450^{\circ}C$ do $550^{\circ}C$ i pri višku vazduha, stepen preobražaja SO_2 u SO_3 je najveći. Ispod $450^{\circ}C$, $SO_3(g)$ sa vodenom parom počinje da gradi sumpornu kiselinu:



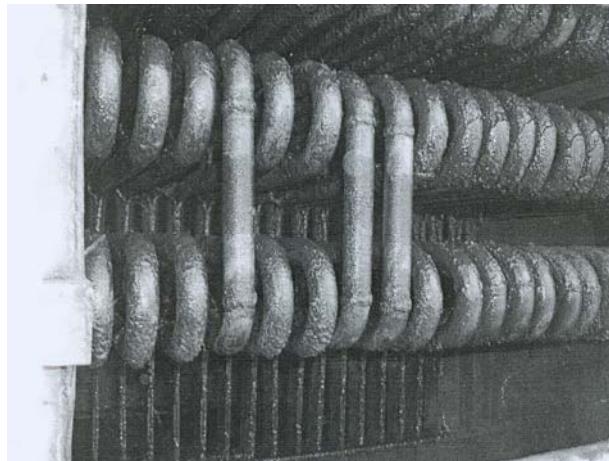
Izvori vlage – pare u dimnom gasu mogu biti sam loživi gas, proces sagorevanja, propuštanje kotlovske cevi, vlaga iz duvača gareži.

Pri lokalnom hlađenju, metalne površine dostižu tačku rose sumporne kiseline, ista se kondenzuje i pri daljem hlađenju razblažuje.

Kondenzovana kiselina izaziva intenzivnu koroziju metala prema relaciji:



Poseban oblik koroziskog razaranja sumpornom kiselinom nastaje pri hlađenju kotla tokom zaustavljanja, /3/. Kada temperatura zida cevi koje su prekrivene kiselim sumpornim depozitom padne ispod tačke rose, kondenzovana vlaga u kombinaciji sa sumpornim depozitom snižava pH nastalog depozita i izaziva intenzivno korozisko razaranje, i do $12,7 \text{ mm/g}$ (sl. 9).

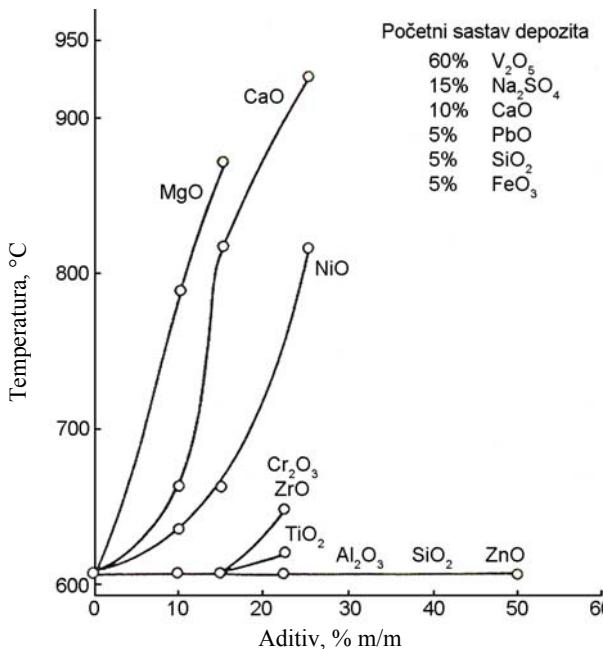


Slika 9. Vlažne i lepljive cevi ekonomajzera zbog higroskopnog depozita

PREVENTIVNE MERE

U cilju slabljenja intenziteta korozijskih procesa sa plameno dimne strane kotla, koji kao gorivo koristi mazut, preporučuje se sledeće:

- koristiti mazut sa što nižim sadržajem korozijskih agenasa (V, S).
- injektirati aditive visoke tačke topanja koji reaguju sa solima depozita i povećavaju tačku topanja nastalih jedinjenja kao što su: MgO, Mg(OH)₂, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, BaO, Ba(OH)₂, Al₂O₃, SiO₂. Takvi su, na pr: 2MgO·V₂O₅ tačke topanja 835°C, 3MgO·V₂O₅ tačke topanja 1191°C (sl. 10), /4/.



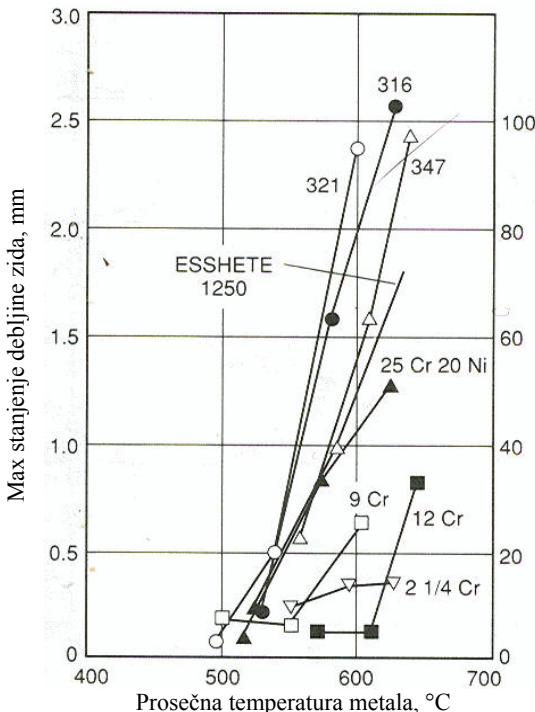
Slika 10. Uticaj nekih aditiva na povećanje tačke topanja depozita koji je nastao sagorevanjem mazuta

Zbog niske cene najčešće se koriste jedinjenja magnezija, međutim, magnezijum može da reaguje sa sumporom iz depozita i tako smanji pozitivno dejstvo.

Za pojedine delove kotla opravdano je primeniti visoko hromne prevlake.

Preporučuje se upotreba korozijski postojanih materijala. Generalno, feritni čelići sa višim sadržajem hroma su postojaniji od austenitnih čelika (sl. 11), /4/. Austenitni čelići su podložni sulfidaciji.

Povoljni efekti se postižu i mehaničkim čišćenjem naslage – depozita, a kada je neophodno treba primeniti i hemijsko čišćenje, koje se mora izvoditi uz strogu kontrolu i nadzor stručnog lica.



Slika 11. Uticaj temperature na gubitak debljine zida nekih materijala nakon ispitivanja u zoni pregrjeva posle 10 000 h

ZAKLJUČAK

- Osnovni uzročnici korozijskih problema sa plameno-dimne strane kotla su komponente depozita koje su nastale sagorevanjem mazuta. Visokotemperaturnu koroziju izazivaju istopljeni vanadijum penta oksid, natrijum oksid, natrijum sulfat i pirosulfati, a niskotemperaturna korozija se javlja pod uticajem kondenzovane sumporne kiseline.
- Za suzbijanje korozijskih procesa potrebno je koristiti mazut sa manjim sadržajem korozijskih agenasa, feritne čelike sa višim sadržajem hroma, hromne prevlake, aditive visoke tačke topanja i uklanjati depozit sa grejanih površina.

LITERATURA

1. Metals Handbook 9th Edition, Vol.13, Corrosion, ASM Int., Metals Park, Ohio, 1990.
2. Внуков, А.К., Теплохимические процессы в разовом тракте паровых котлов, Енергоиздат, Москва 1981.
3. Port, R.D., The Nalco Guide to Boiler Failure Analysis, McGraw-Hill Inc, New York, 1991.
4. Lai, G.Y., High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM Int., Metals Park, Ohio, 1996.
5. Sawyer's Turbomachinery Maintenance Handbook, First Edition, Vol.3, Support Services & Equipment, Turbomachinery International Publication, Connecticut, 1980.
6. Paul, L.D., Seeley, R.R., Corrosion (February 1991), pp.152-159.
7. Мирчетић, Р.С., Костић, Џ.С., Visokotemperaturna korozija kotlovske cevi, V Tehničko savetovanje, Herceg Novi, 1981.