

ANALITINĖ-KONSULTACINĖ PAŽYMA

Dėl šilumokaitos paviršių korozijos biomasę deginančiuose vandens šildymo katiluose

Evaldas Čepulis

Vilnius, 2019

Turinys

1	Įvadas	2
2	Korozijos rūšys	3
3	Aukštatemperatūrinė korozija	4
3.1	Chloro korozija	4
3.2	Šarminė korozija.....	4
3.3	Išsilydžiusių druskų korozija	5
3.4	Lydinio tipas ir chromo kiekis.....	5
4	Žematemperatūrinė korozija	6
4.1	Rūgščių kondensacija	6
4.2	Chloro įtaka higroskopinių druskų susidarymui.....	7
5	Rekomendacijos katilo paviršių apsaugai nuo korozijos.....	10
6	Literatūros sąrašas	11

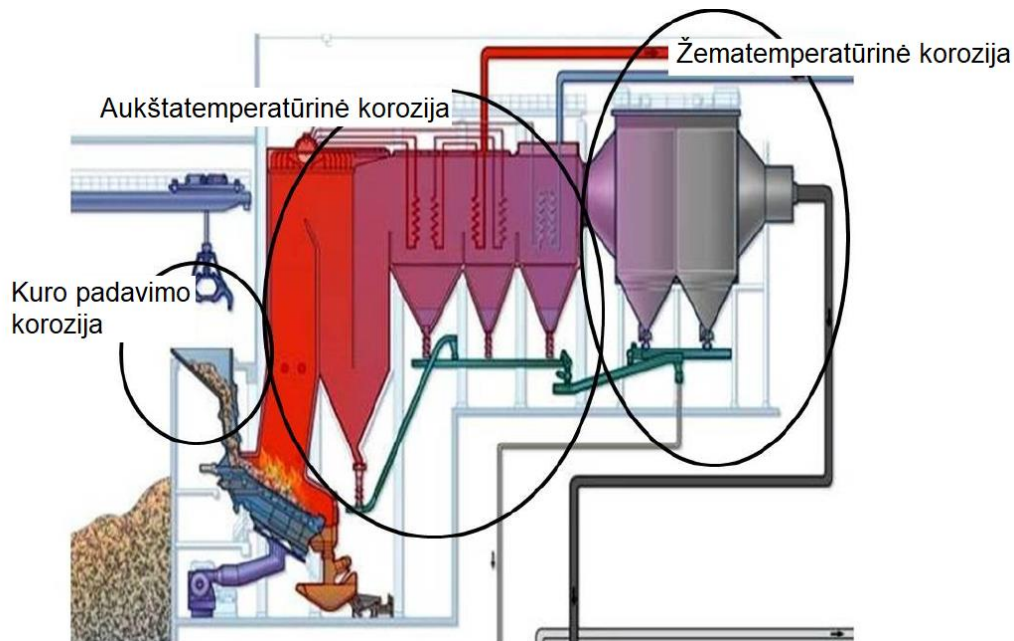
1 Įvadas

Lietuvoje ŽT korozija pastebėta kai kuriuose biokuro katilų šilumokaitos paviršiuose, kuriuose paduodamo į katilą vandens temperatūra buvo palaikoma 70 - 80 °C.

2 Korozijos rūšys

Korozija biokuro katiluose gali būti suskirstyta į tris zonas (pav. 1):

- Kuro padavimo zonos korozija;
- Aukštatemperatūrinė korozija;
- Žematemperatūrinė korozija.



Pav. 1 Korozijos zonos biokuro katiluose

Biokuro katilų dalys esančiose aukštos temperatūros zonose (paprastai virimo, garinimo ir perkaitinimo paviršiai garo katiluose) yra veikiamos aukštatemperatūrinės (toliau AT) korozijos, kuri apibūdinama, kaip pagreitinta paviršių oksidacija, kurią sukelia druskos plėvelės nusėdimas ant paviršių.

Žemoje temperatūroje vykstanti korozija dažnai sutrumpina žemiausios temperatūros biomasės katilų dalių, t.y. konvekcinių paviršių, ekonomizerių, oro pašildytuvų, ar pan. eksploatacijos resursą. Pagrindinės žematemperatūrinės (toliau ŽT) korozijos priežastys – yra dūmuose esančių rūgščių kondensacija bei higroskopinių druskų nuosėdų susidarymas ant šilumokaičių paviršių. Nuosėdų sluoksnis palaipsniui sugeria dūmuose esančią drėgmę (vandens garus), taip susiformuoja ypač koncentruoti druskų ir rūgščių mišiniai, kurie reaguoja su plienuose esančia geležimi ir taip ploninama sienelė, kol vamzdžiai praranda mechaninį atsparumą ir prakiūra. Šie procesai ypač pavojingi deginant drėgną kurą, kurio sudėtyje yra sieros (S), chloro (Cl), kalio (K) ar kitų nuosėdas sudarančių junginių.

Šios korozijos rūšys detalai nagrinėtos eilėje mokslinių darbų [1,2,3,4], kuriais remiantis parengta apžvalginio – informacinio pobūdžio santrauka.

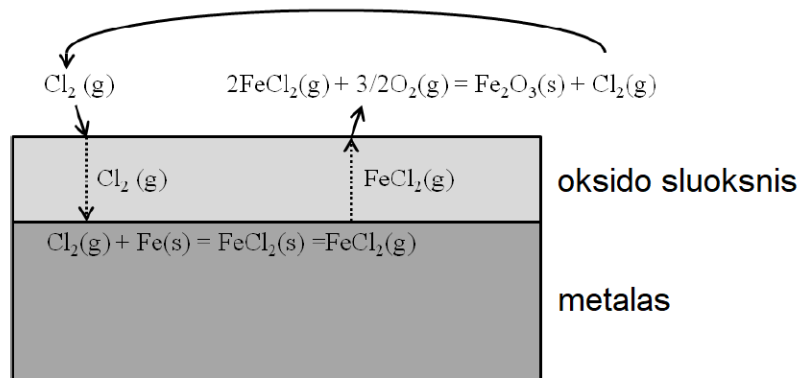
3 Aukštatemperatūrinė korozija

AT zonoje esantys šilumokaitos įrenginiai dažniausia yra pagaminti iš legiruoto plieno turinčio chromo, kuris ant įrenginių paviršių sudaro apsauginį chromo oksido sluoksnį. Jei degimo produktuose yra chloro ir kalio, tarp dūmų ir metalo paviršių gali įvykti reakcija, dėl kurios suyra apsauginis oksido sluoksnis ir prarandama paviršiaus apsauga. Aukštos temperatūros zonoje (700 – 1300 °C) įprastai veikia trys pagrindiniai korozijos mechanizmai:

- Chloro korozija;
- Šarminė korozija;
- Išlydytos druskos korozija.

3.1 Chloro korozija

Dūmuose esantis chloras gali prasiskverbti pro mažiausius plieno apsauginio chromo oksido sluoksnio plyšius ir defektus. Tada chloro dujos liečiasi su apatiniu metalo paviršiumi ir po to vykstanti reakcija gamina metalo chloridus. Vyraujant aukštai temperatūrai metalo chloridai išgaruoja ir praeina pro oksido sluoksnį. Kai metalo chloridai paviršiuje kontaktuoja su deguonimi jie virsta į oksidus išskirdami daugiau chloro dujų. Šios chloro dujos laisvai prasiskverbia pro oksido sluoksnį ir ciklas kartojasi. Šis mechanizmas parodytas pav. 2.



Pav. 2 Chloro korozijos iliustracija

3.2 Šarminė korozija

Kai degimo produktuose yra kalio jis reaguoja su chromo oksidu sudarydamas kalio chromatą. Tai reiškia, kad chromo oksido sluoksnis yra sunaudojamas. Likęs geležies oksido sluoksnis yra mažiau atsparus, ko pasėkoje padidėja korozijos greitis. Tai taip pat lemia spartesnę chloro koroziją.

Kai kuriais atvejais siera gali sumažinti šarminę koroziją, sudarydama kalio sulfatą vietoj kalio chromato. Kalio sulfato junginys turi mažiau korozinį poveikį chromo oksido sluoksniui. Tokiu atveju chloro dujos bus išmetamos kartu su dūmais ir nekels jokios realios korozijos rizikos.

3.3 Išsilydžiusių druskų korozija

Chloro korozijos atvejų susidarantys metalo chloridai, kaip ir druskos, atsiradusios dėl kuro nuosėdų, lydosi prie degimo kameroje esančios temperatūros. Metalo chloridai ir druskos gali reaguoti vieni su kitais ir sudaryti vadinamuosius eutektinius junginius, kurie lydosi prie dar žemesnių temperatūrų. Išlydyti chloridai, druskos ir eutektiniai junginiai yra ypač ėsdinantys.

3.4 Lydinio tipas ir chromo kiekis

Chromo kiekio įtaka korozijos atsparumui priklauso nuo lydinio rūšies ir temperatūros. Tipiniai plienai naudojami aukštos temperatūros zonoje gali būti suskirstyti į tris kategorijas:

- Feritinis / martensitinis plienas (chromo kiekis mažiau nei 12% nuo bendros masės);
- Austenitinis plienas (chromo kiekis tarp 15 – 18% nuo bendros masės);
- Labai legiruoto austenitinio plieno ir nikelio lydiniai (chromo kiekis tarp 20 – 30% nuo bendros masės).

Feritinio / martensitinio plieno lydiniai paprastai turi lygų išorės korozijos sluoksnį. Medžiagos praradimas atsiranda dėl išorinio korozijos sluoksnio lupimosi. Korozijos greitis mažėja didinant chromo kiekį.

Austenitiniame pliene korozijos sluoksnis paprastai pasidalina į ploną išorinį oksido sluoksnį ir apatinę zoną, kurioje yra metalinių kristalų korozija. Austenitiniai plienai gali toleruoti aukštesnę temperatūrą nei feritiniai / martensitiniai plienai, todėl šis modifikuotas lydinys dažniausiai naudojamas esant aukštesnėms temperatūroms – pavyzdžiui, garo perkaitintuvuose. Koroziją sustiprina aukštesnė temperatūra ir didesnis chromo kiekis pliene.

Labai legiruoto austenitinio plieno ir nikelio lydiniuose yra panašus dviejų dalių korozijos sluoksnis, tačiau vidinę zoną taip pat kaip ir paviršius kenčia nuo metalinių kristalų korozijos. Šio tipo lydinyje vidinės korozijos zonos gylis padidėja didinant chromo kiekį.

4 Žematemperatūrinė korozija

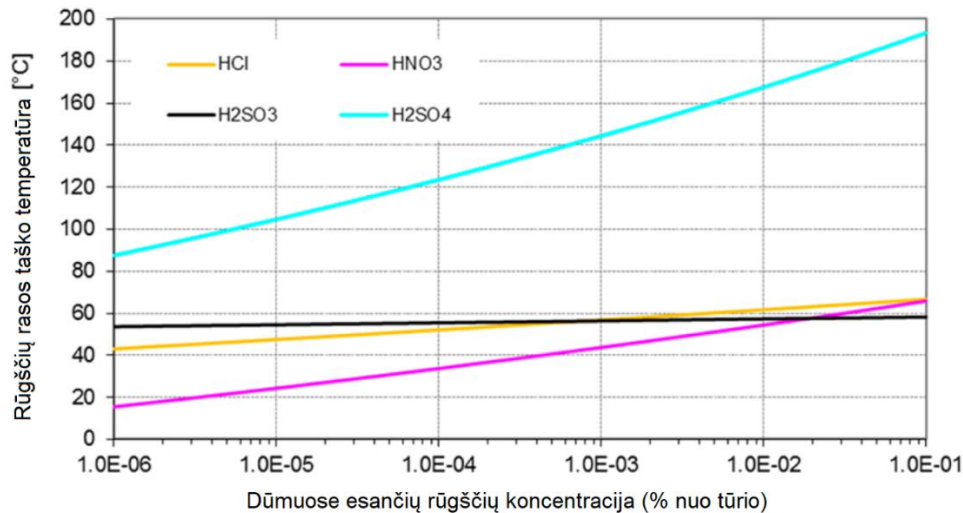
Literatūros šaltinyje [1] aprašomi tyrimai, siekiant nustatyti korozijos procesų susidarymo sąlygas. Atlikti eksperimentai, kuriuose naudota tipinė kuro sudėtis bei tipinės biomasės katilo veikimo sąlygos. Kuro masėje esantys rūgštiniai elementai (azotas, chloras, siera) degimo metu išsiskiria iš kuro, oksiduojasi virsdami rūgštiniais oksidais, jungdamiesi su vandens garais sudaro rūgštis, kurios gali kondensuotis ant paviršių, kurių temperatūra žemesnė nei rasos taško. Jeigu ant tokio paviršiaus yra higroskopinės struktūros pelenų, jie absorbuoja rūgštis ir ilgesniam laikui išliekant ant korozijai neatsparaus paviršiaus, jį ardo. Tai ypač pavojinga žemos temperatūros plieno paviršiams, kurie neturi apsauginio antikorozinio sluoksnio. Šiuo požiūriu labai svarbi rasos taško temperatūra ir jos susidarymo rizika realiuose katiluose.

Lentelė 1 Tyrimo metu naudoto kuro sudėtis

		a.) medžio drožlių ir medžio žievės mišinys		b.) medžio žievė		Elemento oksido forma
		sudėtis	išsiskyrimo greitis (% nuo svorio)	sudėtis	išsiskyrimo greitis (% nuo svorio)	
C	% nuo svorio	49.80	100	49.76	100	
H	% nuo svorio	6.64	100	5.72	100	
N	% nuo svorio	0.17	100	0.19	100	
S	mg/kg s.m.	163	80	300	70	SO ₃
Cl	mg/kg s.m.	81	99	172	90	Cl
Ca	mg/kg s.m.	3226	0.5	12472	0.5	CaO
Si	mg/kg s.m.	939	0	3538	0	SiO ₂
Mg	mg/kg s.m.	296	0.5	1268	0.5	MgO
Al	mg/kg s.m.	155	0	795	0	Al ₂ O ₃
Na	mg/kg s.m.	61	20	131	15	Na ₂ O
K	mg/kg s.m.	1146	25	2480	15	K ₂ O
Fe	mg/kg s.m.	110	0	574	0	Fe ₂ O ₃
P	mg/kg s.m.	173	0	484	0	P ₂ O ₅
Mn	mg/kg s.m.	108	0	653	0	MnO
Cu	mg/kg s.m.	2.26	0	5.04	0	CuO
Zn	mg/kg s.m.	16.38	90	124.18	70	ZnO
Pb	mg/kg s.m.	0.82	99.5	1.56	90.0	PbO
Cd	mg/kg s.m.	0.20	0	0.44	0	CdO

4.1 Rūgščių kondensacija

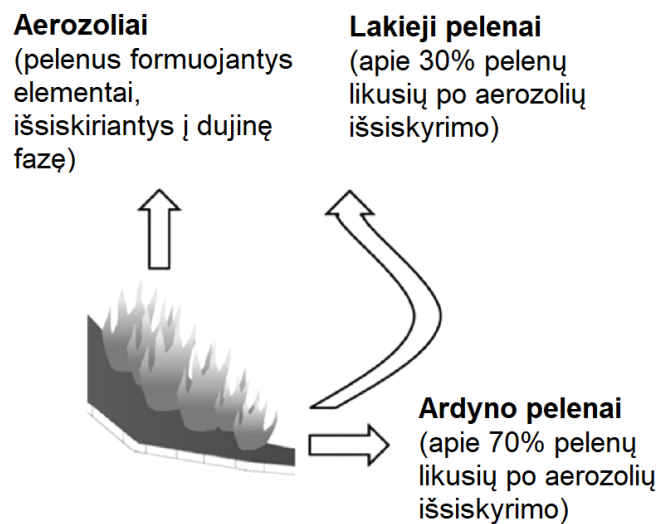
Biokuro degimo produktai savyje turi rūgščių, kurios kondensuojasi ženkliai didesnėje temperatūroje nei vandens garai. Vykstant biomasės degimui gali susiformuoti HCl, HNO₃, H₂SO₃ ir H₂SO₄ rūgštys, kurių rasos taško (kondensacijos) temperatūrų priklausomybė nuo jų koncentracijos dūmuose parodyta pav. 3.



Pav. 3 Rūgščių rasos taško temperatūros priklausomybė nuo jų koncentracijos dūmuose (% nuo tūrio)

Kaip matosi iš pav. 3, ypatingai pavojinga, sulfatinė sieros rūgštis, kuri kondensuojasi esant gana aukštai temperatūrai. Sulfatinė korozija gerai pažįstama iš patirties deginant sieringą mazutą. Biomasėje sieros paprastai nėra daug (iki 0,05% sausos masės atžvilgiu), tačiau gali būti reikšmingesni kiekiai chloro. Bendru atveju gali vykti ir įprastinė angliarūgštės korozija, tačiau „šlapias“ dūmų traktas gaminamas iš jai atsparių medžiagų.

4.2 Chloro įtaka higroskopinių druskų susidarymui



Pav. 4 Pelenų susidarymas ir pelenų frakcijų diferenciacija

Pelenus, susidarančius ardyniniuose biokuro katiluose, galima suskirstyti į tris pagrindines frakcijas parodytas pav. 4. Degimo metu kure esantys lakieji elementai (K, Na, Zn, Pb, S, Cl), kurių dalis pereina į dujinę fazę sudarydami aerolius. Dalis likusių pelenų (kietoji fazė) sudaro lakiuosius pelenus, išnešamus dūmų srauto, o tai kas lieka vadinami ardyno pelenais.

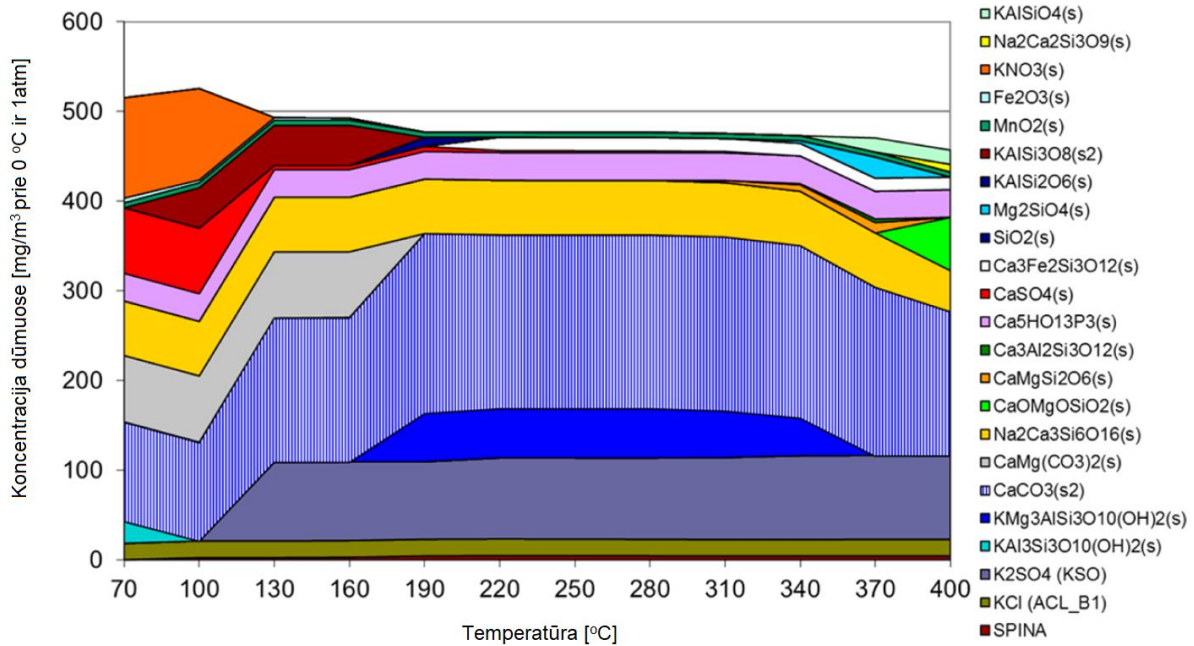
Lentelė 2 Pelenų frakcijų sudėtis

		a.) medžio drožlių ir medžio žievės mišinys		b.) medžio žievė	
		lakieji pelenai	aerozoliai	lakieji pelenai	aerozoliai
S	% nuo masės	0.36	16.42	0.26	15.84
Cl	% nuo masės	0.01	10.10	0.05	11.65
Ca	% nuo masės	35.03	2.03	36.20	4.70
Si	% nuo masės	10.25	0.00	10.32	0.00
Mg	% nuo masės	3.21	0.19	3.68	0.48
Al	% nuo masės	1.70	0.00	2.32	0.00
Na	% nuo masės	0.53	1.53	0.33	1.49
K	% nuo masės	9.38	36.15	6.15	28.05
Fe	% nuo masės	1.20	0.00	1.67	0.00
P	% nuo masės	1.89	0.00	1.41	0.00
Mn	% nuo masės	1.18	0.00	1.90	0.00
Cu	% nuo masės	0.02	0.00	0.01	0.00
Zn	% nuo masės	0.02	1.86	0.11	6.56
Pb	% nuo masės	0.00	0.10	0.000	0.11
Cd	% nuo masės	0.002	0.00	0.001	0.00
O	% nuo masės	35.23	31.62	35.58	31.14

Pelenai bei susikondensavę aerozoliai nusėdę ant šilumokaitos paviršių gali turėti higroskopinių druskų, kurios sugerdamos dūmuose esančius vandens garus suformuoja agresyvių sluoksnių, kuris gali sukelti intensyvią koroziją.

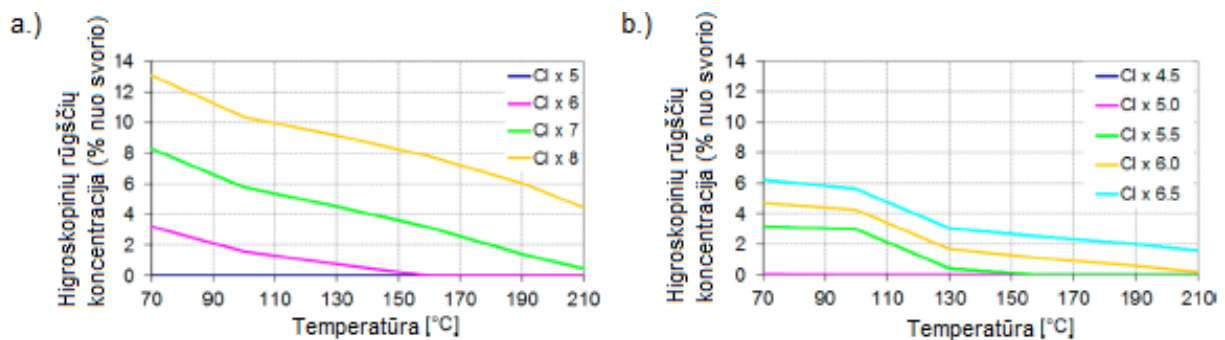
- I. Aerozolių ir lakiųjų pelenų sudėtis (lentelė 2) ir kiekis yra svarbus ir pavojingas šilumokaitos paviršiams esantiems betarpiškai už kūryklos, kadangi dūmai nevalyti;
- II. Kadangi lakieji pelenai beveik visiškai pašalinami naudojant rankovinius ar elektrostatinus filtrus, paviršiams, įrengtiems už dūmų valymo įrenginių aktualūs tik aerozoliai.

Buvo atliktas tyrimas, siekiant nustatyti daugiakomponentę dūmuose esančių elementų koncentraciją, deginant kurą, kurio sudėtis pateikta lentelėje 1. Pirmuoju atveju (aerzolių ir lakiųjų pelenų), jokie cinko (Zn) ar kalcio (Ca) chloridai nesiformuoja (pav 5.). Chloras jungiasi su kaliumu suformuodamas kalio chloridą (KCl). Cinkas pagrinde formuoja oksidus su aliuminiu, geležimi ir magniu. Kalcis jungiasi į sulfatus, karbonatus, fosfatus bei silikatus. Sočiųjų šių junginių druskų rasos taško temperatūros yra žemesnės nei žemiausia dūmų temperatūra biokuro katiluose, dėl to jos nesukels kondensacijos ant nepageidaujamų paviršių.



Pav. 5 Daugiakomponentė dūmuose esančių elementų koncentracija

Taip pat tyrimo metu buvo atlikta jautrumo analizė, keičiant Cl koncentraciją biokure. Chloro koncentracija (lyginant su lentelėje 1 pateikta koncentracija) buvo laipsniškai didinama, kol pradėjo formuotis higroskopinės druskos. Tyrimas atskleidė, kad temperatūros diapazone nuo 70 iki 130 °C, chloras pirmiausia jungiasi su kaliumu formuodami kalio chloridą (KCl). Esant pertekliniam Cl kiekiui, pradeda formuotis higroskopinės druskos K_2ZnCl_4 , $KCaCl_3$, $CaCl_2 \cdot H_2O$, kurios sukelia ŽT koroziją.



Pav. 6 Pelenuose esančių higroskopinių druskų koncentracijos pelenuose priklausomybė nuo temperatūros (jei chloro kiekis kure būtų didesnis x kartų, nei pateikiama 1 lentelėje)

a.) medienos drožlės ir žievė, b.) medienos žievė

Pradinė Cl koncentracija kure buvo didinama diagramose pateiktame diapazone. Bendra ŽT korozijai pavojingų higroskopinių druskų koncentracija pelenuose mažėja didėjant temperatūrai (pav. 6), tačiau didėja augant Cl koncentracijai kure.

Minimali Cl koncentracija biomasėje, charakteringa higroskopinių druskų susidarymui, medienos drožlių ir žievės mišinyje bei tik medienos žievėje atitinkamai yra **445** ir **860** mg/kg (atitinkamai 0,0445 ir 0,0885 %) sausos masės atžvilgiu. Medienos drožlėse šios Cl koncentracijos **paprastai nesitikima**, bet ji gali atsirasti dėl padidinto spyglių kiekio. Taip pat padidėjęs Cl kiekis gali atsirasti dėl druskos (NaCl) naudojimo žiemą ar pan.. Įprastinė Cl koncentracija medienoje yra iki

0,01%, o žievėje 0,01 – 0,03%. Verta pastebėti, kad nors ir žievėje tipiška yra 2-3 kartus daugiau chloro, žievėje esančio chloro įtaką higroskopinių druskų susidarymui yra mažesnė (pav. 6).

5 Rekomendacijos katilo paviršių apsaugai nuo korozijos

Pagrindinis būdas minimizuoti ŽT koroziją – tai išvengti biokuro katilo dūmų trakte agresyvių medžiagų (rūgščių ar druskų) kondensacijos sąlygų ant paviršių, kurie neturi cheminio atsparumo joms.

1. Metaly lydiniai (plienai) naudojami šilumokaičių paviršiams turi būti tinkamai parinkti.
2. Į katilą paduodama vandens temperatūra turi būti pakankamai aukšta, kad būtų išvengta stipriai koncentruotų druskos rūgščių tirpalų susidarymo. Grįžtamo tinklų vandens temperatūra pakeliama iki reikiamos recirkuliuojant paduodamą vandenį. Šilumokaitos paviršiaus sienelės temperatūra labiausiai priklauso nuo cirkuliuojančio vandens temperatūros, nes šilumos atidavimo koeficientas vandens pusėje daug kartų viršija dūmų pusėje esantį šilumos atidavimo nuo dūmų į paviršių koeficientą.
3. Vandens vamzdžių katilai turi būti suprojektuoti taip, kad paskutinė pagal dūmų tekėjimo kryptį vamzdžių sekcija nesusidurtų su žemiausia įeinančio vandens temperatūra, kas sumažintų agresyvaus kondensato susidarymo riziką šioje vietoje. Tai gali būti pasiekama įtekančio vandens tinkamu paskirstymu katilo tūryje, kad išvengti ŽT korozijai palankių sąlygų susidarymo ant katilo paviršių.
4. Kuro kokybė turėtų užtikrinti, kad chloro kiekis kure neviršytų 400mg/kg (0,04%) sausos masės. Taip būtų išvengta higroskopinių druskų susiformavimo katilo paviršiuose esančiuose prieš dūmų valymo sistemas. Nenaudoti druskų apledėjimo prevencijai.
5. Katilai turi būti kuo mažiau stabdomi ir leidžiami. Korozija intensyvėja dažnai paleidžiant katilą iš šaltos būklės – jo paviršiai kelias valandas veikiami korozijos, tame tarpe ir iš CO₂ susidarančios angliarūgštės.
6. Katilo paviršiai, turėtų būti periodiškai valomi vandeniu. Tokiu būdu korozijos elementai pastoviai pašalinami nuo paviršių.

Jei šių veiksmų nepakanka arba jie nėra tinkami konkrečiam atvejui, konveciniai paviršiai gali būti padengti korozijai atspariomis medžiagomis. Pvz. termiškas purškimas naudojant didelio greičio deguonies ir inertinių medžiagų padengimo technologiją. (angl. high velocity oxygen fuel (HVOF) dangos).

Pagal kitų biokuro katilų gamintojų rekomendacijas, priklausomai nuo katilo konstrukcijos ir agresyvių priemaišų kiekio, rekomenduojama įeinančio vandens temperatūrą palaikyti kuo aukštesnę. Katilų gamintojai turėtų parengti rekomendacijas technologiniams režimams, įvertindami naudojamo kuro sudėtį ir ŽT korozijos riziką savo pagaminto katilo paviršiuose.

6 Literatūros sąrašas

1. Stefan Retschitzegger, Thomas Brunner, Ingwald Obernberger, Low-Temperature Corrosion in Biomass Boilers Fired with Chemically Untreated Wood Chips and Bark, 2015, BIOENERGY 2020+ GmbH, Austria;
2. Maria Oksa, Nickel- and iron-based HVOF thermal spray coatings for high temperature corrosion protection in biomass-fired power plant boilers, 2015, VTT, Finland;
3. Trine Nybo Lomholt, Søren Klinggaard, Corrosion in biomass-fired installations, FORCE technology;
4. Akash Singh, Vivek Sharma, Siddhant Mittal, Gopesh Pandey, Deepa Mudga, Pallav Gupta, An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers, 2017, International Journal of Industrial Chemistry;
5. VTT, Life Management and Maintenance for Power Plants, 2010, Finland.