



УДК 691.544:666

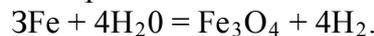
Н.С. Ступень

ПРОБЛЕМА КОРРОЗИИ ДЫМОВЫХ ТРУБ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОНДЕНСАТА

В статье представлены результаты по исследованию конденсата дымовых труб котельной аналитическими методами. Представлены результаты зависимости степени коррозии дымовых труб от химического состава конденсата.

Введение

Одной из проблем при эксплуатации отопительных котельных установок является коррозия внутренней поверхности паровых котлов и дымовых труб. Коррозия стали в паровых котлах и дымовых трубах, протекающая под действием водяного пара, сводится, в основном, к следующей реакции:



Можно считать, что внутренняя поверхность котла представляет тонкую пленку смешанного оксида железа. Во время эксплуатации котла пленка оксида непрерывно разрушается и снова образуется, причем выделяется водород. Поскольку поверхностная пленка оксида представляет основную защиту для стали, ее следует поддерживать в состоянии наименьшей проницаемости для воды. Для котлов, арматуры, водо- и паропроводов применяются преимущественно простые углеродистые или низколегированные стали. Коррозионной средой во всех случаях являются вода или водяной пар различной степени чистоты. Температура, при которой может протекать коррозионный процесс, колеблется от температуры помещения, где находится котел, до температуры кипения насыщенных растворов при работе котла, достигающей иногда 700 °С. Раствор может иметь температуру, значительно более высокую, чем критическая температура чистой воды (374 °С). Однако высокие концентрации солей в котлах встречаются редко. Механизм, посредством которого физические и химические причины могут приводить к разрушению пленки в паровых котлах, по существу не отличается от механизма, исследованного при более низких температурах.

Форма коррозионных раковин и их распределение на поверхности металла могут изменяться в широких пределах. Коррозионные раковины иногда образуются внутри уже существующих раковин и часто располагаются настолько близко друг к другу, что поверхность становится чрезвычайно неровной. Выяснение причины образования коррозионных разрушений определенного типа часто весьма затруднительно, так как одновременно могут действовать несколько причин; кроме того, ряд изменений, происходящих при охлаждении котла от высокой температуры и при спуске воды, иногда маскирует явления, имевшие место при эксплуатации.

Неметаллические включения в стали так же, как и напряжения, способны создавать анодные участки на металлической поверхности. Обычно коррозионные раковины бывают разных размеров и разбросаны по поверхности в беспорядке. При наличии напряжений расположение раковин подчиняется направлению приложенного напряжения. Типичными примерами могут служить плавниковые трубки в местах, где плавники дали трещины, а также места развальцовки котельных трубок. Возможно, что самым сильным активатором точечной коррозии является растворенный в воде кислород. При всех температурах, даже в щелочном растворе, кислород служит активным деполяриза-



тором. Кроме того, в котлах легко могут возникать кислородные концентрационные элементы, особенно под окалиной или загрязнениями, где создаются застойные участки. Обычной мерой борьбы с такого рода коррозией служит деаэрация.

Внутренняя поверхность дымовых труб подвергается коррозии под действием конденсата.

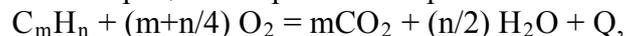
В широком понимании этого слова, конденсат – это вещество, которое в результате своего охлаждения перешло (конденсировалось) из газообразного в жидкое или твердое агрегатное состояние. В нашем случае, конденсат – это вода и растворенные в ней летучие вещества, присутствующие в дымовых газах.

Конденсат может собираться и накапливаться во внутренних полостях дымовых труб и теплообменников, проявляясь в виде капелек, ручейков и лужиц жидкости в самых неожиданных и неподходящих местах. Конденсат из дымовых газов – это всегда агрессивная среда, разрушающая материал камеры сгорания котла, его теплообменника и дымовых труб. Химический состав такого конденсата невероятно разнообразен, изменчив и противоречив.

Молекулы воды содержатся в самой топливной массе и синтезируются непосредственно в процессе её горения.

Любое доступное бытовое топливо имеет углеводородную природу.

В процессе горения углеводородного топлива обязательно синтезируется вода в результате термического разложения (пиролиза) молекул углеводорода с последующим окислением (горением) полученных продуктов пиролиза топлива. Поэтому, газообразные продукты горения (дымовые газы) углеводородного топлива всегда содержат водяной пар, синтезированный в процессе пиролиза и горения топливного вещества:

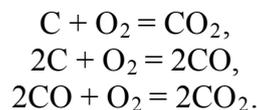


где (m) и (n) – число атомов углерода и водорода в молекуле углеводорода.

К углеводородному топливу относится вся органика (в т.ч. древесина), природный газ, нефть, уголь и продукты их переработки.

Наибольшее содержание водяных паров в дымовых газах дает горение дров, особенно сырых (влажностью до 45 %). Влага, которая содержится в порах и полостях древесины, испаряется и переходит в состав дымовых газов, прибавляясь к синтезированной воде.

Наименьшее содержание водяных паров в дымовых газах дает горение угля. Уголь практически не содержит в своей массе молекул воды и имеет очень малую углеводородную составляющую. Основная масса состава угля – это чистый углерод (C), который не имеет стадии пиролиза топлива и горит (окисляется) напрямую, без синтеза воды:



Газообразные продукты горения (дымовые газы) угля почти не содержат водяные пары, поскольку в угольной массе имеется крайне мало углеводородов для синтеза воды и практически полностью отсутствует обычная вода (H₂O).

Больше всего проблем с конденсатом возникает при сжигании природного газа.

Природные газы состоят в основном из предельных углеводородов метанового ряда с небольшим количеством негорючих газов и примесей.

Свойства газового топлива определяются свойствами отдельных горючих и негорючих газов, его составляющих, и примесей.



Горючая частка газовага топліва складаецца з:

- углеводородов: CH_4 (асноўнай кампанент), C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} і др.;
- водара H_2 ;
- аксидна углерода CO .

Негорючая частка газовага топліва:

- углекислый газ CO_2 ;
- азот N_2 ;
- кислород O_2 .

К прымесям адносяцца сероводар, вадыныя пары, нафталин, смолы, пыль і другія.

Прыродны газ мае шчыльнасць $\rho = 0,7 \text{ кг/м}^3$, што ў 2 разы менш шчыльнасці паветра. У ім вельмі многа водара, пры гарэнні абразуецца пар. Сжыць газ і пазбегчы канденсата доволі складна. Многія газавыя котлы сжыгаюць газ не аптымальна, дапускаючы моцны перерасход. Прычына ў тым, што газавому котлу моцная тяга дымохода не патрэбна. Аднак дымовую трубу ў мэтах бяспекі робяць доволі доўгай, з моцнай тягой. Агрэнчэння тягі праз котел дасягаюць метадам «падсасывання» паветра з памяшчэння, дзе ён устаноўлены. То ёсць на вуліцу ідзе выброс ужо падогретага сістэмай апагравання паветра. Таксама гэты паветра, разбавляючы дымовыя газы, апахлаждае іх і прыводзіць да абразування канденсата ў дымовай трубе. Пазбегчы падобных праблем і рацыянальна іспользаваць газ дазваляюць бездымоходныя котлы, а яшчэ лепш, калі ў іх ёсць паветраная турбіна, ствараючая аптымальную газаво-паветраную сумесь.

Пакинуў высокатэмпературную зону гарэння, дымовыя газы пачынаюць аддаваць тэпло і апахлаждацца. Апахладившыся да тэмпературы «точкі росы», вадыныя пары пачынаюць канденсаваться на паверхні тэплоабменніка котла і яго дымовай трубы. Месца, дзе тэмпература дымовай газу адпавядае «точке росы» і дзе пачынаецца канденсацыя вадынага пара, называецца «зона канденсацыі».

Зона канденсацыі – вельмі падвільны ўчастак, які нікогды не стоіць на месце. Сразу пасля розжыга халаднага котла – зона канденсацыі знаходзіцца праміа ў яго тэплоабменніку ці непасрэдна за ім. Па мере работы тэплоагрегата – сістэма дымоудалення прагрэваецца і зона канденсацыі паступенна перемещаецца ўздоўж дымовай трубы, к яе краю. Перемещение зоны канденсацыі прыходзіць тэм хутчэй, чым вышэй тэмпература дымовай газу і менш тэплопотэры на прагрэв апаереднага халаднага ўчастка трубы. У канечным ітоге, зона канденсацыі перемещаецца на самы край дымовай трубы, практычна – ў атмасферу. Пасля понаго прагрэва ўнутраных паверхнасцей сістэмы дымоудалення, абразування канденсата непасрэдна на іх прыкращаецца і прыходзіць ужо ў атмасферным слае. У гэтым случае – понасьцю ісклучэно ўздэяньне агрэсывнага срэды (канденсата) на шкэнкі дэталей котла і сістэмы яго вэнтывляцыі.

Точка росы напрамую звязана з абсолютай, адносітэльнай і фактычнай вільнасцю.

Абсолюта вільнасць – махсимальнае возмозжнае садыржанне вільгаці ў паветра. Абсолюта вільнасць ізымеряецца ў г/м^3 і звязана з тэмпературай паветра. Кожнаму значэнню тэмпературы паветра адпавядае сваё значэнне паказатэля абсолюта вільнасці. Чэм менш тэмпература паветра, тэм менш вільгаці ён можа ў сабя ўмясціць, і садырствэнна – тэм менш будзе паказатэля абсолюта вільнасці.



Фактическая влажность – фактическое содержание влаги в воздухе. Фактическая влажность измеряется в г/м^3 , не зависит от температуры воздуха и отображает реальное содержание влаги в воздухе.

Относительная влажность – отношение содержания максимально возможной (абсолютной) влаги к ее фактическому содержанию в воздухе. Относительная влажность измеряется в процентах и показывает процентное содержание влаги в воздухе от максимально возможного. Показатель относительной влажности не бывает больше 100%, и это – крайне неустойчивое состояние.

«Точка росы» – это температура охлаждаемого воздуха, при которой его относительная влажность достигает отметки 100 % и водяные пары начинают «выпадать в осадок», т.е. конденсироваться. Иными словами, «точка росы» – это температура, до которой нужно охладить воздух, чтобы из него выделился водяной конденсат (появилась роса). Точка росы зависима от температуры воздуха и фактического содержания влаги в нем. Зависимость точки росы можно проследить, теоретически проанализировав процесс охлаждения влажного воздуха (конденсация водяного пара происходит в интервале температур от 0 °С до 100 °С).

Из вышесказанного ясно, что конденсация водяных паров – чисто физический процесс, который неизбежен при охлаждении дымовых газов. Защита от образования конденсата в котле и дымовых трубах может быть только одна: не допустить охлаждения продуктов горения ниже «точки росы» до их полного выброса в атмосферу.

Все сводится к элементарному утеплению дымовых труб и соблюдению теплового режима эксплуатации котлоагрегата.

Горение газообразного топлива – это сочетание физических и химических процессов: смешение горючего газа воздухом, подогрев смеси, воспламенение и химическое окисление горючих элементов кислородом воздуха, сопровождаемое образованием пламени с интенсивным тепловыделением.

Продуктами полного сгорания газов являются водяные пары (H_2O) и углекислый газ (CO_2), также в продуктах сгорания содержится азот (N_2), некоторое количество избыточного кислорода (O_2). Избыточный кислород содержится в продуктах горения только в тех случаях, когда горение происходит с избытком воздуха, а азот содержится всегда, так как является составной частью воздуха и не принимает участия в горении.

При сжигании 1 м^3 природного газа образуется около 2 м^3 водяных паров (более 1,5 л). Температура, при которой начинается конденсация водяных паров из дымовых газов, называется температурой точки росы. Она составляет около 60 °С.

Конденсация водяных паров приводит к разрушению дымохода; уменьшению тяги; обмерзанию и закупорке оголовка зимой.

Иногда может наблюдаться неполное сгорание природного газа. Причинами неполного сгорания газов являются:

- недостаточное количество воздуха;
- неудовлетворительное смешение газовой-воздушной смеси до горения и в процессе горения;
- недостаточное разрежение в топке агрегата;
- при чрезмерном охлаждении пламени до завершения реакции горения.

Компонентами неполного сгорания газов являются оксид углерода II (CO), водород (H_2), горючие углеводороды (C_nH_m) и сажистые частицы (C). Кроме того, в продуктах сгорания всегда обнаруживается и оксид азота (NO). Наиболее опасным являет-



ся появление угарного газа, который действует на организм человека отравляюще. Образование оксидов азота происходит не только при низких температурах, их концентрация возрастает при повышении температуры до ~ 1500 °С. Оксиды азота образуются при сжигании любого топлива за счет окисления азота воздуха. Их количество определяется максимальной температурой в зоне горения и временем контакта между азотом и кислородом. Образование оксидов азота происходит как в процессе основной реакции горения, так и после ее завершения.

Так как растворы угольного ангидрида имеют слабокислую реакцию, то он ускоряет коррозию в котлах. Щелочная котловая вода снижает агрессивность растворенного угольного ангидрида, однако получающаяся от этого выгода не распространяется на поверхности, омываемые паром, или на трубопроводы для конденсата. Удаление угольного ангидрида вместе с растворенным кислородом путем механической деаэрации является обычным мероприятием. Недавно были произведены попытки применить циклогексиламин с целью устранения коррозии в паропроводах и трубопроводах для конденсата отопительных систем.

Методика и материалы

Объектом наших исследований является конденсат дымовых труб котельной Брестского мясокомбината.

Методика проведения качественного анализа традиционная с учетом содержания катионов и анионов разных аналитических групп.

Определение реакции среды проводили измеряя рН (водородный показатель) конденсата. Для приблизительного определения рН использовали универсальную индикаторную бумагу, окраску которой наглядно сравнивали с калиброванной шкалой. Точное измерение рН производили рН-метром.

Результаты и их обсуждение

Визуальный осмотр конденсата показал наличие осадка красно-бурого цвета – ржавчины, которая по химическому составу является смешанным оксидом железа (II, III) – Fe_3O_4 . Наличие ржавчины в пробе конденсата свидетельствует о коррозии внутренней поверхности дымовых труб.

Определение реакции среды (рН) показало, что исследуемый конденсат имеет слабокислую среду. Показатель рН по универсальной индикаторной бумаге 6,5, точное определение на рН-метре показало величину 6,27.

Влияние кислотности среды на процессы коррозии

Влияние концентрации ионов водорода в коррозионной среде на скорость коррозии металлов определяется или их непосредственным участием в электродном процессе, или их способностью влиять на растворимость продуктов коррозии, или возможностью образовывать защитные оксидные пленки при изменении рН раствора. Увеличение концентрации ионов водорода влияет на скорость коррозии особенно сильно в том случае, когда процесс коррозии контролируется не диффузионными стадиями, а процессом разряда ионов водорода.

Скорость коррозии железа и стали зависит от рН раствора.

В области значений рН от 4 до 10 скорость коррозии не зависит от концентрации водородных ионов. В этом интервале рН скорость коррозии железа в перемешиваемых электролитах определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. В указанной области поверхность железа находится в контакте со щелочным раствором, насыщенным гидратированным гидроксидом железа (II), рН которого составляет 9,5. В кислой области ($pH < 4$) пленка гидроксида железа растворяется; катод-



ным процессом является восстановление ионов водорода, вследствие чего происходит ускоренное растворение железа. При $\text{pH} > 10$ скорость коррозии снижается в результате пассивации железа в щелочных растворах, а затем при $\text{pH} > 13$ наступает некоторое увеличение скорости коррозии из-за растворения пассивной оксидной пленки на железе в концентрированной щелочи. Каждый металл характеризуется определённой зависимостью скорости коррозии от pH раствора

Результаты химического анализа конденсата представлены в таблице 1.

Коррозия большинства металлов в нейтральных и слабокислых растворах протекает с кислородной деполяризацией, и ее скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла. Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей зависит от природы соли и ее концентрации. Водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса увеличением pH раствора (например, карбонат натрия) или уменьшением его (например, хлорид аммония).

Таблица 1– Химический состав конденсата

№ п/п	Определяемые ионы	Присутствие ионов
1	S^{2-}	–
2	Cl^-	–
3	NO_3^-	–
4	NO_2^-	+
5	CO_3^{2-}	+
6	SO_3^{2-}	+
7	SO_4^{2-}	+
8	NH_4^+	+
9	Fe^{3+}	+

Некоторые соли могут образовывать с первичным катодным или анодным продуктом коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленки фосфорнокислого железа на железе в растворах фосфорнокислой соли), что приводит к снижению скорости коррозии. Растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными деполяризаторами, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии значительно снижается.

Ионы, присутствующие в коррозионной среде, подразделяются на активаторы и ингибиторы (замедлители) коррозии. Ионы-активаторы бывают анионного и катионного типов. Анионы-активаторы (Cl^- , Br^- , F^-) разрушают пассивную пленку или препятствуют ее возникновению, а также облегчают ионизацию металла, связывая ионы металла в комплексы. В исследуемом конденсате галогенид-ионов не обнаружено.

Анионы ряда солей разрушают пленку, что приводит к повышению скорости коррозии. Если в растворе присутствуют сульфаты, то скорость коррозии до некоторой концентрации соли в растворе возрастает, а затем постепенно уменьшается. В исследуемой пробе обнаружены сульфат-ионы. Концентрация их очень мала, но как анион окислитель сульфат-ионы повышают скорость электрохимической коррозии.

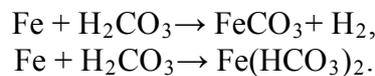
К анодным замедлителям коррозии, в первую очередь, относятся замедлители окисляющего действия. При этом на аноде образуется пассивная пленка, способствующая



шая снижению скорости коррозии. Примером анодных ингибиторов могут служить бихроматы, хроматы, нитраты, нитриты. Нитраты широко применяются в качестве ингибиторов в паровых котлах, нитриты – в машиностроении при межоперационной защите стальных деталей от коррозии. В исследуемой пробе конденсата обнаружены нитрит-ионы в небольшой концентрации. Таким образом, они не являются агрессивными по отношению к стали, более того могут уменьшать агрессивное действие ионов-активаторов.

В исследованном конденсате содержится карбонат-ион и растворенный в воде углекислый газ. Поражения сталей в присутствии CO_2 могут носить локализованный характер и проявляться в виде питтингов и язв различных размеров. Скорость локальной коррозии в этих местах может достигать несколько мм в год.

В средах, содержащих растворенную углекислоту, вероятно протекание следующих реакций:



Приведенные реакции в данном процессе не являются единственно возможными. В зависимости от температуры среды, величины pH, парциального давления, CO_2 на поверхности металла могут образовываться такие продукты, как Fe_3O_4 , FeO , обладающие различными свойствами и по-разному влияющие на протекание дальнейших реакций.

Присутствие катионов аммония в конденсате дымовых труб, по данным исследований, растворенный кислород (он обычно присутствует при сжигании топлива в избытке воздуха) заметно повышает интенсивность коррозии низкоуглеродистой стали.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Исследуемая проба конденсата имеет $\text{pH} = 6,27$. Среда слабокислая, приближается к нейтральной. При обычной температуре эта среда не является агрессивной по отношению к стали, при повышении температуры железо начинает корродировать.

2. В конденсате присутствуют ионы, которые могут увеличивать скорость коррозионных процессов: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Причем действие сульфат и сульфит-ионов усиливается в присутствии карбонат-ионов и растворенного в воде углекислого газа и катионов аммония.

3. В любом конденсате присутствует растворенный кислород (сжигание природного газа обычно ведут в избытке воздуха), который непосредственно сам вызывает коррозию железа.

1. В конденсате обнаружен NO_2^- - нитрит-ион, который выполняет роль ингибитора коррозии, концентрация его в пробе очень мала.

Таким образом, коррозия внутренних стенок дымовых труб под действием конденсата обусловлена взаимным влиянием ионов, содержащихся в конденсате. Следует отметить, что химический состав конденсата непостоянен и зависит от состава природного газа и его примесей, а также от условий сжигания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич, М.Б. Эффективность использования газового топлива / М.Б. Равич. – М. : Наука, 1977. – 344 с.



2. Стаскевич, Н.Л. Справочник по сжиженным углеводородным газам / Н.Л. Стаскевич, Д.Я. Вигдорчик. – Л. : Недра, 1986. – 543 с.

3. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М. : Наука, 2002. – 245 с

N. Stupen The Problem of Corrosion of the flue pipe under the action of the condensate

The article presents the results of research condensate flue pipe boiler analytical methods. Presents the results according to the degree of corrosion of the flue pipe from the chemical composition of the condensate.