



APLICACIONES INDUSTRIALES

EFECTOS DE LOS GASES PRODUCTO DE LA COMBUSTIÓN EN LOS GENERADORES DE VAPOR

Manuel Plá Duporté

RESUMEN / ABSTRACT

En el trabajo se presentan recopilados, los efectos de ensuciamiento y corrosión que provocan en un generador de vapor acuotubular los gases productos de la combustión de combustibles líquidos, explicándose los mecanismos mediante los cuales ocurren tanto en las zonas de alta temperatura como en las de baja temperatura.

This paper presents gathering of the dirty and corrosion effects of flue gas from liquid fuels, also it's explained the process by means of which happen in high and low temperature surfaces in steam water generator

INTRODUCCIÓN

Los efectos que provocan en los generadores de vapor los gases productos de la combustión, aunque en general son procesos conocidos, es difícil encontrarlos recopilados en la literatura especializada y además explicados con cierta amplitud. Por esto nos hemos propuesto con este trabajo brindar la oportunidad a aquellos interesados de contar con un material que ofrezca esa posibilidad.

OBJETIVOS DEL TRABAJO

1. Analizar los efectos negativos que provocan los gases de la combustión de fuel oil en las diferentes zonas de un generador de vapor acuotubular.
2. Describir los mecanismos mediante los cuales esto ocurre.
3. Explicar la influencia que en ello tiene la composición del combustible empleado.
4. Explicar las acciones y métodos principales para evitar o disminuir estos efectos.

Durante el funcionamiento de un generador de vapor, debido a los productos que se forman durante la combustión del combustible se produce el ensuciamiento y la corrosión de las superficies de intercambio de calor del mismo. Estos efectos perjudiciales dependen de varios factores entre los que se encuentran: la composición del combustible, (incluyendo los materiales extraños que acompañan a los combustibles), la calidad de la combustión, el diseño y los elementos constructivos del hogar y demás componentes del generador, así como el tratamiento que recibe el combustible en el sistema de precombustión.

El ensuciamiento de las superficies de calentamiento se debe a la deposición de cenizas y hollín en las mismas y provoca deficiencias e inseguridad en el trabajo del equipo. Por otro lado la corrosión, que al igual que las deposiciones tiene lugar en las zonas de alta temperatura y baja temperatura del generador de vapor, se produce por diferentes mecanismos que en la práctica están íntimamente ligados a los tipos de deposiciones que se producen, es decir a los compuestos que contienen

las cenizas y a la temperatura que en cada zona alcancen los gases y las superficies del metal.

Haremos referencia por separado al ensuciamiento y a la corrosión aunque en realidad son fenómenos que ocurren simultáneamente y están íntimamente ligados

DESARROLLO

Aunque en general muchos aspectos que a continuación referimos son comunes para diferentes combustibles, haremos referencia fundamentalmente a los efectos causados durante la combustión del fuel-oil que es el combustible más ampliamente usado en los generadores de vapor en nuestro país.

Para comprender mejor los fenómenos a los que nos referiremos en lo adelante, expondremos a continuación los diferentes elementos que pueden formar parte de los principales tipos de combustibles. En el combustible existen materiales extraños definidos como cenizas que se combinan con el oxígeno dando lugar a la formación de compuestos que a su vez pueden combinarse entre sí, pero su oxidación y sucesivas combinaciones no se consideran en el cálculo de la combustión.

La siguiente tabla puede dar una idea clara de los elementos presentes en algunos combustibles y los productos de su oxidación.

ELEMENTO	TIPO DE COMBUSTIBLE			PRODUCTO DE LA OXIDACION		
	CARBON	PETROLEO	GAS NAT.	PRIMARIA	SECUNDARIA	TERCIARIA
CARBÓN	X	X	X	CO	CO ₂	
HIDRÓGENO	X	X	X	H ₂ O		
AZUFRE	X	X		SO ₂	SO ₃	
NITRÓGENO	X			NO _x		
OXÍGENO	X					
CALCIO	X	X		CaO		
SODIO	X	X		Na ₂ O		
POTASIO	X	X		K ₂ O		
NIQUEL		X		NiO		
HIERRO	X	X		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO
ALUMINIO	X	X		Al ₂ O ₃		
SÍLICE	X	X		SiO ₄	SiO ₃	SiO ₂
MAGNESIO	X	X		MgO		
TITANIO	X			TiO ₂		
VANADIO		X		V ₂ O ₃	V ₂ O ₄	V ₂ O ₅
BARIO		X		BaO		
MANGANESO		X		MnO ₂	MnO ₃	Mn ₃ O ₄
FÓSFORO	X			P ₂ O ₅		

Tabla N° 1 Elementos presentes en los combustibles fósiles.

ENSUCIAMIENTO DE LAS SUPERFICIES DE CALENTAMIENTO

Como se ha mencionado más arriba las deposiciones de los diferentes productos de la combustión ocurren tanto en las superficies de alta temperatura como en las de baja temperatura. La llamada zona de alta temperatura comprende el horno (incluyendo las paredes de agua), los sobrecalentadores, y los recalentadores. Para los generadores de altos parámetros del vapor incluye el economizador e incluso la parte caliente del calentador de aire. La zona de baja temperatura comprende el

economizador y los calentadores de aire y se agrega a ella el ventilador de tiro inducido y la chimenea.

Dos son los aspectos principales que influyen negativamente en el trabajo eficiente y confiable del generador de vapor:

- El bajo coeficiente de conductividad térmica de los sedimentos que se forman ($k = 0,08 - 4,0 \text{ W/m-K}$) lo que conlleva a un bajo coeficiente global de transferencia de calor.

El incremento de la resistencia aerodinámica de los conductos de gases, lo cual puede llevar incluso a limitación de la carga del generador de vapor por insuficiente capacidad de los ventiladores de tiro inducido. Por otro lado como se conoce la velocidad de precipitación de las cenizas es aproximadamente proporcional a la velocidad, temperatura y concentración de los constituyentes de la ceniza en el flujo.

Zona de alta temperatura.

Los sedimentos en esta zona se caracterizan por su gran adhesividad lo cual está en correspondencia con la composición química del combustible. Se depositan fundamentalmente en los sobrecalentadores y también en los recalentadores. Estos depósitos acompañados de corrosión son los responsables de las roturas de estos aditamentos en las calderas de altos valores de la temperatura del vapor.

El contenido de cenizas en el fuel-oil es relativamente bajo y alcanza valores que oscilan entre 0.02 y 0.3 %, por lo que su composición química es más o menos estable para los diferentes tipos de fuel-oil.

En la siguiente tabla se ofrece la composición química promedio de la ceniza del fuel-oil.

COMPUESTO	%
SiO ₂	5,6
Na ₂ O	29
CaO	8,1
MgO	2,8
Fe ₂ O ₃	10,9
V ₂ O ₅	43,6

Tabla N°2: Composición química promedio de la ceniza del fuel-oil

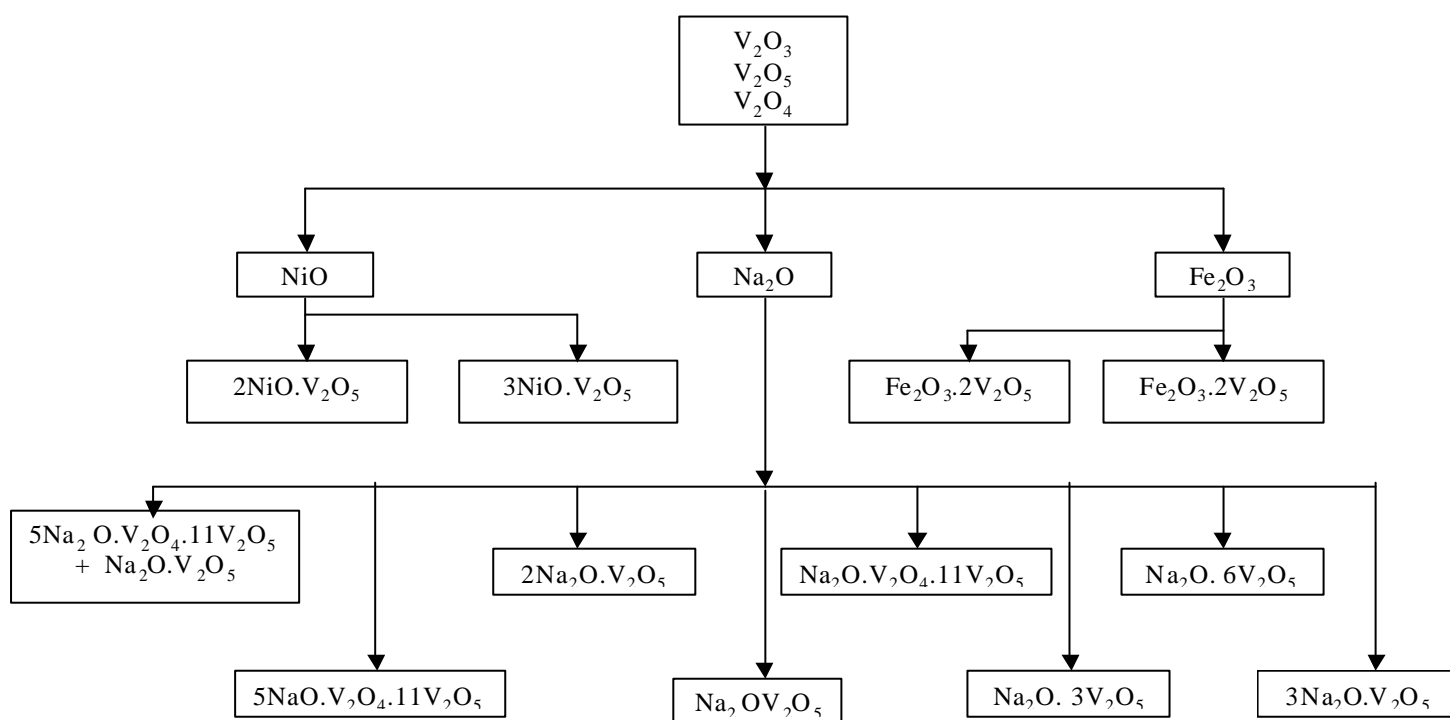
Para predecir el comportamiento de un combustible las variables a considerar son las siguientes: Contenido de cenizas, análisis de las mismas (especialmente las concentraciones de sodio y vanadio), punto de fusión de la ceniza y el contenido total de azufre.

Durante la combustión del fuel-oil se forman diferentes óxidos entre los que se encuentran los de vanadio: VO, V₂O₃, V₂O₄, V₂O₅. Por su bajo punto de fusión los dos últimos son los que presentan mayor importancia desde el punto de vista de la intensidad del ensuciamiento. La combinación de los óxidos: V₂O₄, V₂O₅ y el Na₂O forma un compuesto denominado vanadil-vanadato de sodio (eutéctico de vanadio sodio, nombre común) 5Na₂O.V₂O₄11V₂O₅, cuya temperatura de fusión es 540°C, el cual se deposita en forma líquida sobre la superficie de los tubos que sobrepasan esa temperatura formando una película de gran adhesividad. Esta película constituye la base para la adhesión de otras partículas de cenizas, lo cual condiciona el incremento de la temperatura de la superficie exterior (debido al incremento de resistencia térmica) y por lo tanto favorece la sedimentación de los óxidos de vanadio cuya temperatura de fusión es aún mayor. Estos sedimentos en las superficies de alta temperatura tienen además una elevada resistencia mecánica.

La anterior descripción ilustra la forma en que se forman los sedimentos en las superficies de alta temperatura. Como se observa para conocer la tendencia de un combustible a formar deposiciones y como se verá más adelante a provocar corrosión, es necesario saber cuál es el valor de la temperatura de fusión de los compuestos de la ceniza y de la temperatura de la superficie del lado del fuego. Incrustaciones severas no deben ocurrir si la temperatura del metal de los tubos no sobrepasa la temperatura de fusión de los compuestos que constituyen la ceniza y que se han formado durante la combustión.

En el siguiente esquema se representan los compuestos que tienden a formar los óxidos de vanadio al reaccio-

nar con los óxidos de níquel, de sodio y de hierro y que suelen ser los principales causantes de las incrustaciones. Estos compuestos reciben el nombre de vanadatos:



A continuación se muestra una tabla con los puntos de fusión de algunos de los compuestos antes mencionados para tener una clara idea de los rangos de temperatura que son permisibles alcanzar sin que se produzca el inconveniente de la fusión del compuesto con los peligros que esto trae aparejado.

NOMBRE COMUN	COMPUESTO	PUNTO DE FUSION (°F) -- (°C)
EUTECTICO DE VANADIO- SODIO	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 /$ $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$	990 -- 532
PIROVANADATO DE SODIO	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	1148 -- 620
METAVANADATO DE SODIO	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	1166 -- 630
PENTOXIDO DE VANADIO	V_2O_5	1243 -- 673
TRIOXIDO DE VANADIO	V_2O_3	3580 -- 1971
TETRAOXIDO DE VANADIO	V_2O_4	3580 -- 1971

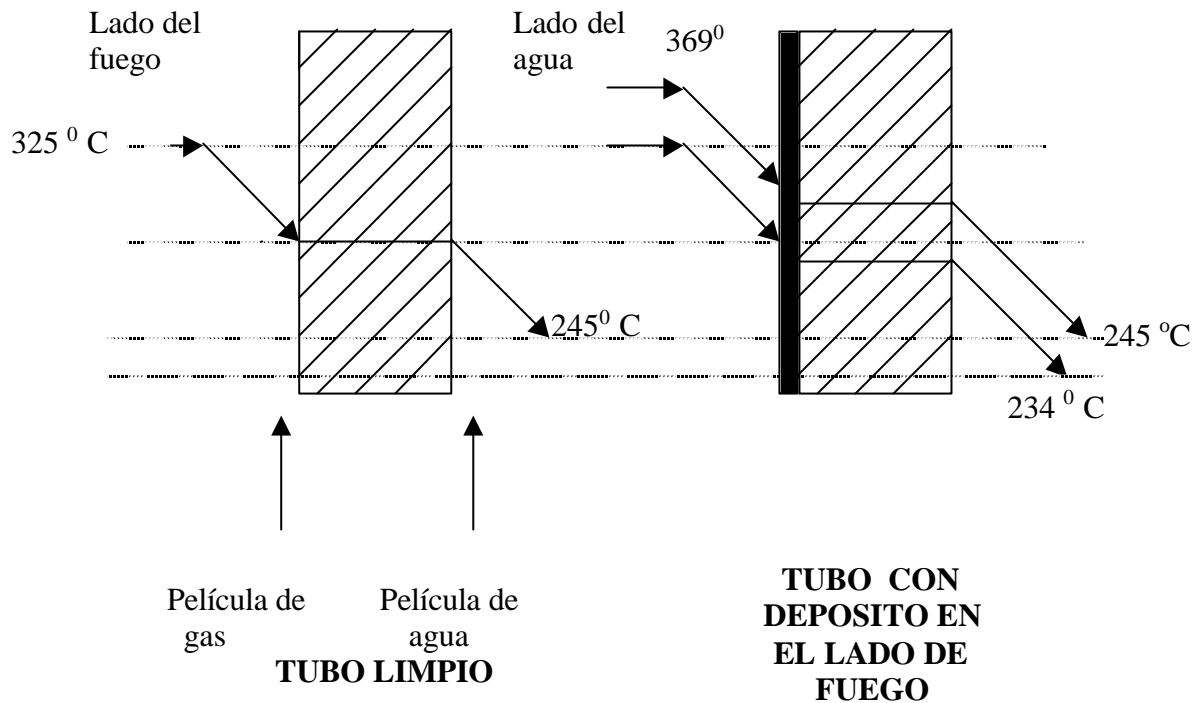
Tabla N° 3. Punto de fusión de algunos compuestos de vanadio.

De la misma forma el SO_3 que se forma durante la combustión de los combustibles que contienen azufre puede reaccionar con los óxidos metálicos que se forman (como son los óxidos de Mn, Na, Mg, Fe, Al, Ca, K) dando lugar a diferentes sulfatos cuyos puntos de fusión pueden estar entre los 618°C (para el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$) y los 690°C del $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_3$ y los 694°C del $\text{KFe}(\text{SO}_4)_3$ aunque algunos pueden ser menores.

En la actualidad la mayoría de las calderas son diseñadas para temperaturas del vapor en el rango de 520 a 550°C con el objetivo de minimizar depósitos, ya que con estos parámetros es difícil alcanzar temperaturas en la superficie del metal de los tubos por encima de la temperatura de fusión de la mayoría de los compuestos que pueden formarse durante la combustión. No obstante, de acuerdo con algunos de los valores señalados más arriba esto no se cumple para todos los compuestos, además a esto debemos añadir que en líneas generales la temperatura de la superficie del lado del fuego es de 80 a 100°C más alta que la del fluido dentro del tubo (aproximación válida sobre todo para tubos de paredes de agua y sobrecalentadores).

Estimar la temperatura de la superficie del metal es importante porque permite conocer a priori los valores para los cuales determinados sulfatos, vanadatos, silicatos u otros compuestos se mantendrían en estado líquido antes que en sólido.

La figura N° 1 muestra esquemáticamente el efecto que tienen los depósitos del lado del fuego sobre la temperatura.



Como se observa para lograr la misma transferencia de calor en presencia de depósitos se debe aumentar la temperatura del lado del fuego y esto se logra quemando más combustible con la consecuencia de mayores costos y riesgos de sobrepasar tanto la temperatura de fusión de los depósitos así como la temperatura límite del metal.

Los ciclos de carga de la caldera tienen gran influencia sobre la severidad en la formación de cenizas y su posterior consecuencia. Una unidad que es sobrecargada está expuesta a tener problemas por ensuciamiento especialmente si el exceso de aire es muy bajo. En estas condiciones el horno, el sobrecalentador y el recalentador pueden saturarse de ceniza.

El soplado en la caldera contribuye a controlar el ensuciamiento en la zona de convección, sobrecalentadores y recalentadores. Los ciclos de soplado deben ser frecuentes para que sean efectivos, es decir, no permitir que se incremente el espesor de los depósitos sobre la superficie cuando están semifundidos.

Zona de baja temperatura.

El ensuciamiento en estas superficies es debido a la deposición en ellas de cenizas y hollín producidos durante la combustión.

Se ha demostrado que la condensación de vapores de ácido sulfúrico y agua, presentes en los gases de la combustión, acelera notablemente el ensuciamiento de estas superficies. Inicialmente aparece sobre la superficie metálica una película pegajosa (solución de diferentes compuestos en ácido sulfúrico), sobre la cual se adhiere una cantidad considerable de cenizas volátiles. En realidad la temperatura de la superficie del metal para la cual se observa la máxima intensidad de ensuciamiento es algo menor que la temperatura del punto de rocío.

Esto se debe a que a la temperatura de rocío la cantidad de condensado sobre la superficie es pequeña y no conduce a una deposición intensa de cenizas.

Factores que aceleran el ensuciamiento en esta zona son las paradas y arranques frecuentes así como la dis-

minución de la carga del generador de vapor debido a que produce una disminución de la temperatura en el calentador de aire lo cual provoca que se intensifique la condensación de los vapores de ácido sulfúrico presente en los gases producto de la combustión.

Experimentos realizados demuestran que para una misma temperatura de las láminas del calentador de aire regenerativo tiene lugar un ensuciamiento más intenso cuando el coeficiente de exceso de aire es mayor, por ello un método eficaz para atenuar el ensuciamiento en las superficies de baja temperatura es el trabajo del generador de vapor con bajos coeficientes de exceso de aire ($\alpha = 1,03—1,04$).

CORROSIÓN DE LAS SUPERFICIES DEL GENERADOR DE VAPOR

Por corrosión se entiende la destrucción del metal de los tubos como resultado de su interacción con un medio que puede ser gaseoso, una solución o una mezcla de compuestos minerales fundidos. Los productos de la combustión siempre contienen sustancias que reaccionan activamente con el metal, por ejemplo: oxígeno, azufre, vanadio, (sus compuestos), compuestos fundidos de metales alcalinos, etc.

La corrosión como consecuencia de la acción de los gases producto de la combustión, por la forma y el lugar en que se produce, es conveniente dividirla para su estudio en dos: Corrosión de las superficies de alta temperatura y corrosión de las superficies de baja temperatura.

CORROSIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ALTA TEMPERATURA

Esta corrosión tiene lugar en las superficies que están en contacto con gases cuya temperatura sobrepasa los 700 °C y generalmente incluye la que tiene lugar en los tubos de las pantallas situadas cerca de los quemadores y en los tubos de los sobrecalentadores. Analizaremos a continuación los principales tipos de corrosión que ocurren a altas temperaturas en los generadores de vapor.

A altas temperaturas un agente corrosivo peligroso es el oxígeno. La superficie metálica se encuentra siempre cubierta de una fina capa de óxido. En un determinado rango de temperaturas esta capa se encuentra consolidada fuertemente con la masa metálica. Al aumentar la temperatura del metal, la resistencia y hermeticidad de la capa de óxido disminuye, y a partir de una temperatura determinada, característica para cada metal, la hermeticidad de la capa comienza a disminuir bruscamente, por lo que el oxígeno penetra fácilmente a través de ella, difundándose y llegando hasta el metal, oxidándolo.

En este tipo de corrosión el metal reacciona directamente con el oxígeno combinándose para formar óxidos, o sea los productos de la corrosión son el resultado de una combinación directa entre estos elementos, por eso a veces se le denomina a esta forma “corrosión químicamente directa”.

Mientras más compacta o densa sea la malla cristalina de la capa de óxido, más se dificulta el proceso de difusión del oxígeno a través de ella y menos intensamente transcurre el proceso de difusión. Para el acero al carbono la corrosión intensa comienza a los 530°C.

Para aumentar la resistencia a la oxidación en el caso del acero a temperaturas superiores a los 530°C es necesario utilizar elementos aleatorios con el propósito de que la capa de óxidos posea una malla cristalina más compacta que la malla de óxido de hierro. Es por ello que la resistencia a la oxidación de los aceros es determinada por las propiedades de su capa de óxido, es decir su densidad y su resistencia adhesiva con la masa metálica. Los óxidos de cromo poseen mallas cristalinas muy densas.

Para que la capa de óxido esté compuesta de óxidos del elemento aleatorio, este elemento debe oxidarse más fácilmente que el hierro. Tal requisito lo cumple el cromo, así como el silicio y el aluminio.

Por último, puesto que todas las capas de óxido permiten en mayor o menor grado la difusión del oxígeno, es necesario que los iones metálicos del elemento aleatorio se difundan más fácilmente que el hierro hacia la

superficie de la masa metálica, para absorber el oxígeno que ha penetrado a través de la capa de óxido. Los elementos aleatorios que más fácilmente se difunden en el acero son el silicio y el aluminio.

Por todo lo anterior, los aceros aleados que poseen mayor resistencia a la oxidación son los que contienen cromo, silicio y aluminio.

El mecanismo de corrosión que ocurre, es un desgaste acelerado del metal debido a la presencia de oxígeno en la superficie de éste como constituyente de la ceniza fundida lo cual provoca la remoción de la capa protectora de óxido que cubre el metal.

Este es el mecanismo mediante el cual ocurre la corrosión por vanadio, la cual es característica de la zona de los sobrecalentadores. Esta corrosión ocurre cuando la temperatura de la pared metálica de los tubos sobrepasa los 610°C y se debe a la presencia en los gases producto de la combustión de diferentes compuestos de vanadio en dependencia del grado de oxidación y de las diferentes reacciones que se pueden producir para dar distintos compuestos como ya habíamos visto.

Como se observa en la tabla 1, el vanadio fácilmente se oxida a cualquiera de los óxidos: V_2O_5 , V_2O_4 , V_2O_3 . También puede observarse en la figura N° 1 que los óxidos de vanadio pueden reaccionar para formar vanadatos de níquel, sodio y hierro.

La oxidación incompleta del vanadio da lugar al tetraóxido de vanadio cuya temperatura de fusión es elevada (alrededor de 1600°C). La oxidación completa da el pentóxido de vanadio, cuya temperatura de fusión es de 673°C. Pero como ya hemos visto estos óxidos pueden reaccionar con determinados óxidos, fundamentalmente de sodio, dando lugar a los compuestos mencionados más arriba (ver figura N° 1) como son los pirovanadatos y metavanadatos de sodio y el eutéctico de vanadio - sodio cuyas temperaturas de fusión señaladas más arriba están entre los 530 y los 630°C. Esto propicia que estos compuestos al depositarse sobre la superficie de los sobrecalentadores se mantengan en estado líquido, catalizando la acción co-

rosiva del oxígeno, transportándolo hacia la masa metálica.

La corrosión por vanadio es especialmente intensa en los elementos de sujeción y apoyo de los tubos de los sobrecalentadores, en los que se alcanza una temperatura de hasta 800°C.

Hay que señalar que la presencia en el flujo de gases de compuestos de azufre acelera la corrosión por vanadio y se manifiesta más intensamente cuando la temperatura del metal alcanza los 600°C.

La acción destructora del vanadio puede controlarse por los siguientes métodos:

- Evitando valores de la temperatura de las superficies de transferencia superiores a aquellas para la cual el vanadio y sus compuestos mantienen su estado líquido, aunque con esto se limita también el grado de sobrecalentamiento del vapor. (En general <600°C).
- Disminuyendo el exceso de aire para evitar la oxidación completa del vanadio.
- El uso de aditivos, el cual resulta uno de los métodos más efectivos. Entre estos aditivos han resultado eficaces: Fe_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , MnO , sobre todo este último.

Otro tipo de corrosión presente en los generadores de vapor en la zona de alta temperatura es la corrosión por H_2S y es característica fundamentalmente de los tubos de las pantallas de los hornos cercanas a los quemadores.

Como su nombre lo indica esta corrosión se debe a la acción del sulfuro de hidrógeno contenido en los gases producto de la combustión, durante la combustión de petróleos con altos contenidos de azufre. Los factores más importantes que influyen en la formación del H_2S son:

- 1- La existencia en la zona cercana a los quemadores de micro volúmenes con insuficiencia de oxígeno ($\mu < 1$) en los cuales se forma el H_2S .
- 2.-Presencia en el flujo de gases de partículas sólidas de carbono que contienen azufre.

El mecanismo de la corrosión es el siguiente: El H_2S reacciona con el metal de los tubos y se forma el FeS , el cual luego se transforma en sulfato de hierro $[Fe_2(SO_4)_3]$, se desprende de la pared del tubo y da la posibilidad de que comience nuevamente la interacción entre el sulfuro de hidrógeno y la superficie metálica. Para atenuar la formación de H_2S y en consecuencia, disminuir la velocidad de corrosión es necesario garantizar un suministro de combustible y aire a cada quemador, de tal forma que en cada uno de ellos el coeficiente de exceso de aire sea mayor que la unidad ($\mu > 1$), además organizar el proceso de combustión de manera que minimice el número de partículas de carbono sin quemar en la cercanía de la pantalla

CORROSIÓN EN LAS SUPERFICIES DE BAJA TEMPERATURA

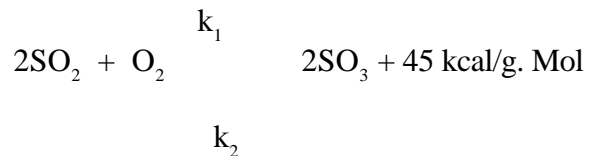
Ocurre fundamentalmente en los calentadores de aire y economizadores. Cuando se produce una corrosión intensa de los mismos disminuye su tiempo de servicio y obliga a sustituir los tubos o cestos corroídos del intercambiador, además disminuye el rendimiento del generador de vapor al incrementarse la temperatura de los gases de escapes.

Otro problema de corrosión que se puede presentar es que bajo ciertas condiciones las calderas que queman crudos pueden emitir partículas ácidas de sus chimeneas, las cuales causan daños en los alrededores de la planta.

Este tipo de corrosión ocurre por la presencia en los gases de escapes de ácido sulfúrico (H_2SO_4), por lo que analizaremos el proceso de su formación.

El azufre que contiene el combustible el cual tiene poco valor energético (menos del 1 % del valor calórico total para petróleos sulfurados) forma compuestos sulfurados durante la combustión los cuales constituyen la causa fundamental de los procesos de corrosión y que además son altamente tóxicos.

En el núcleo de la llama se forma SO_2 . La existencia de exceso de aire provoca la posterior oxidación a SO_3 de un 5 % aproximadamente del SO_2 según la siguiente reacción:



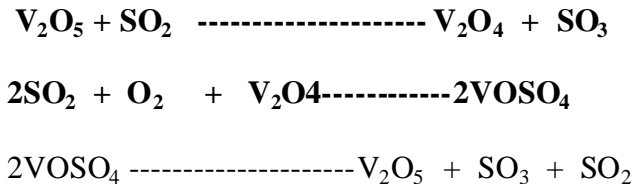
Donde:

k_1 – Constante de velocidad de la reacción directa.
 k_2 – Constante de velocidad de la reacción inversa.

El proceso de disociación del SO_3 es característico de las zonas de altas temperaturas, pero debido al poco tiempo de permanencia de los gases en la zona de **temperaturas mayores de 1200°C**, en los generadores de vapor predomina la formación de SO_3 . De lo anterior se concluye que la constante de velocidad de la reacción directa k_1 es mayor que la de la reacción inversa k_2 .

Por otro lado como se observa, la reacción es reversible y puesto que a su vez es exotérmica, cuando la temperatura disminuye el equilibrio se desplaza hacia la derecha, hacia la formación SO_3 . Por eso a bajas temperaturas la oxidación del SO_2 en SO_3 tiende a cumplimentarse; aunque en general la reacción transcurre lentamente.

Una parte considerable del SO_3 presente en los gases productos de la combustión se origina como consecuencia de la oxidación catalítica del SO_2 en la zona de los sobrecalentados. Los catalizadores más activos son el pentóxido de vanadio y los óxidos de hierro, los cuales forman parte de la suciedad exterior de estas superficies. Las reacciones químicas que describen la oxidación catalítica del SO_2 son las siguientes:



Cuando se quema fuel-oil sulfuroso la importancia de la etapa catalítica de la formación de SO_3 aumenta debido al alto contenido de pentóxido de vanadio presente en las cenizas y el hollín que cubren los tubos de los sobrecalentadores, el cual como se ha podido confirmar en la práctica está entre el 15 y 20%.

Cuando la temperatura de los gases producto de la combustión alcanza valores menores de 500°C , comienza la formación de vapores de ácido sulfúrico como consecuencia de la reacción del SO_3 con los vapores de agua presentes en el flujo de gases y se obtiene como resultado un sistema de vapores $\text{H}_2\text{O} \text{---} \text{H}_2\text{SO}_4$. Con la condensación de estos vapores se forma una solución

acuosa de H_2SO_4 con una concentración de 60- 80 % la cual constituye la causa de la corrosión en los calentadores de aire. La temperatura a la que ocurre la condensación de estos vapores sobre la superficie de calentamiento se denomina temperatura de punto de rocío ácido y está determinada por su presión parcial en el flujo de gases.

La temperatura de rocío de los vapores de ácido sulfúrico presente en los gases productos de la combustión del fueloil puede ser determinada de forma aproximada por la siguiente ecuación:

$$T_{p.r_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = T_{p.r_{\text{H}_2\text{O}}} + 205\sqrt{S^{\text{eq}} \cdot \text{O}_2}, \quad ^\circ\text{C}$$

Donde :

$T_{p.r_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$: Temperatura de rocío de los vapores de ácido sulfúrico.

$$S^{\text{eq}} = \frac{S^t}{Q_B^t} \text{ - contenido equivalente de azufre en el combustible en \% *kg./kJ}$$

S^t - contenido de azufre en la masa de trabajo del combustible, %

Q_B^t - valor calórico bajo del combustible, kJ/kg.

$\text{O}_2 = \frac{21(a-1)}{a}$ - concentración de oxígeno en exceso en los gases productos de la combustión, %

$T_{p.r_{\text{H}_2\text{O}}}$ - temperatura del punto de rocío de los vapores de agua, $^\circ\text{C}$

El valor de la temperatura de rocío de los vapores de agua depende de la presión parcial de dichos vapores en el flujo de gases que por lo general toma valores entre 0,01 y 0,015 Mpa.

Cuando los gases bañan las superficies de transferencia de más baja temperatura, ocurre la condensación de los vapores de ácido sulfúrico sobre las paredes metálicas más frías que los gases. Como resultado de esta condensación se crean las condiciones para una destrucción intensa del metal debido a la corrosión provocada por la capa líquida de la solución ácido sulfúrico - agua. En este caso la corrosión transcurre como resultado de la sustitución de un elemento en una fase (generalmente solución acuosa), por otro elemento originalmente presente en otra fase (en forma sólida, metal o aleación) y como el desplazamiento de un elemento por otro va siempre acompañada por el flujo de una corriente, a la corrosión de este tipo se le denomina “corrosión electroquímica”, en donde la capa líquida juega el papel de electrolito.

Se ha comprobado que la intensidad de la corrosión depende de la concentración de ácido sulfúrico, alcanzándose para determinadas concentraciones un máximo de velocidad de corrosión, característica para cada metal.

La concentración de SO_4H_2 en la solución líquida que condensa sobre la superficie de transferencia depende de la temperatura y de las presiones parciales del vapor de agua y del SO_4H_2 en los gases.

Para una misma superficie de transferencia la temperatura de la pared varía, y con ella cambia la concentración de ácido sulfúrico.

La corrosión para cada metal alcanza un máximo de intensidad para una concentración determinada de ácido sulfúrico, y posee una un carácter local.

En los calentadores de aire el proceso de corrosión está condicionado en gran medida por la temperatura de la superficie de calentamiento. La experiencia demuestra que no hay una dependencia estable entre la velocidad

de corrosión y la temperatura de la pared. Se ha observado en calentadores de aire regenerativos que para una disminución de la temperatura de la pared a partir de 145 a 150 °C tiene lugar un incremento brusco de la velocidad de corrosión, correspondiendo su valor máximo a valores cercanos a los 110 °C. Una disminución posterior de la temperatura de la pared provoca una disminución de la velocidad de corrosión, lo que se debe a que ya se ha condensado prácticamente todo el ácido sulfúrico contenido en los gases. Se ha observado también que para valores de la temperatura de la pared menores de 80 °C hay un nuevo incremento de la velocidad de corrosión, lo cual se debe a la acción sobre el metal de la solución de ácido sulfhídrico (H_2SO_3) que se forma a baja temperatura como resultado de la reacción del SO_2 con la película de agua condensada sobre la superficie del metal. También se ha observado que para un mismo valor de temperatura de la pared la velocidad de corrosión disminuye considerablemente si se trabaja con un coeficiente de exceso de aire menor.

En el caso de los calentadores de aire, su construcción con otro metal no conduce a la eliminación de la corrosión, sino que solo se logra trasladar la zona afectada a otra de diferente temperatura. Esto explica la dificultad que surge al seleccionar el metal que resista adecuadamente la corrosión en un rango amplio de variación de la concentración de ácido sulfúrico.

En ausencia de SO_3 en los gases de escape, sobre las superficies de transferencia, solo puede condensarse vapor de agua puro, y debido a que la capa delgada de agua facilita el transporte de oxígeno hacia la masa metálica ocurre una rápida oxidación, aunque resulta menor que la corrosión provocada por la solución de ácido sulfúrico.

Por todo lo anterior se puede concluir que la corrosión en esta zona, solo puede ocurrir en las áreas de la superficie de transferencia de calor donde se produzca la condensación de los vapores de agua y ácido sulfúrico, dependiendo la intensidad de la misma de la concentración de ácido sulfúrico y de las propiedades del metal.

Esta concentración puede determinarse a partir de la presión parcial de los vapores de ácido sulfúrico en el flujo de gases y de la temperatura de rocío ácido, con el uso del diagrama de fases del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$:

De acuerdo con esto, el enfriamiento de un sistema de vapores agua- ácido sulfúrico con una concentración de ácido determinada comienza el proceso de condensación en la línea superior del diagrama de fases y termina en la línea inferior a la misma temperatura donde se obtiene una solución acuosa saturada con una concentración de ácido que supera en varias veces la concentración de este compuesto en el flujo de gases.

Referencias:

Drew Química Argentina. SAIC. Tratamiento de combustible. Junio 1980

Manual de tratamiento de combustibles. Lipesa 2001
Pérez Garay, L. Generadores de vapor..M.E.S. La Habana. 1972

Oliva L. y otros. Explotación y materiales constructivos de generadores de vapor.

Autor:

Manuel Plá Duporté

Ingeniero Mecánico, Máster en Energía Térmica.

Profesor Auxiliar, Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas Renovables (CETER)

Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría" (ISPJAE), Ciudad de La Habana.