

Modelowanie procesu korozji siarczanowej w kominie żelbetowym



prof. dr hab. inż.
PIOTR KONDERLA
Politechnika Wrocławska
Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego
ORCID: 0000-0001-7498-8435



prof. dr hab. inż.
RYSZARD KUTYŁOWSKI
Politechnika Wrocławska
Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego
ORCID: 0000-0001-8497-4184



dr inż.
KRZYSZTOF PATRALSKI
Politechnika Wrocławska
Wydział Mechaniczny
ORCID: 0000-0001-8447-9028

Celem pracy jest próba jednolitego ujęcia opisu korozji siarczanowej tak, aby wyniki badań *in situ* wykonywanych na kominie, można było racjonalnie zinterpretować i wykorzystać w modelowaniu korozji siarczanowej, która jest efektem kilku sprzężonych procesów zachodzących w konstrukcji kominia.

Kominy przemysłowe, z uwagi na charakter pracy i lokalizację, pracują w środowisku charakteryzującym się silnym oddziaływaniem korozyjnym na konstrukcję budowlaną. W konstrukcjach tych wyróżnia się oddziaływanie korozyjne na powierzchnię wewnętrzną i zewnętrzną trzonu kominia, których rodzaj i intensywność mogą się znacznie różnić. Beton w konstrukcji trzonu jest narażony na wiele czynników niszczących o charakterze fizycznym, mechanicznym i chemicznym, które często mają charakter synergiczny.

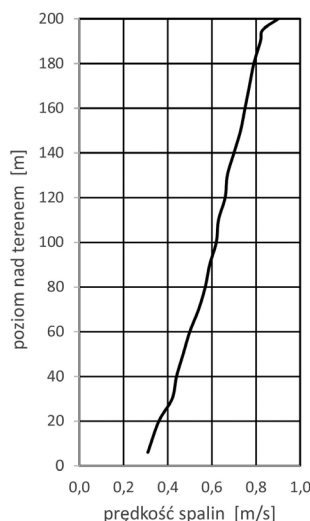
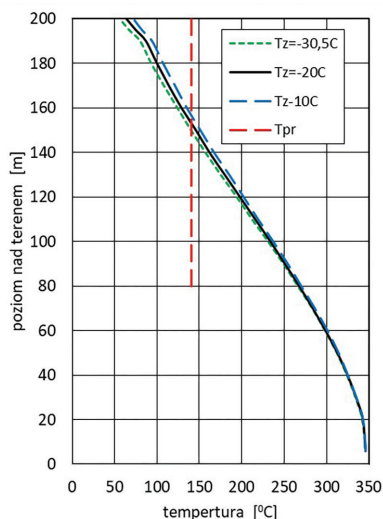
Korozja materiału w kominach przemysłowych jest wynikiem oddziaływań fizycznych i chemicznych. Głównym źródłem takich oddziaływań są agresywne spaliny przepływające przez przewód kominowy, jak również otaczające komin środowisko skażone spalinami. Oddziaływanie spalin na konstrukcję kominia manifestuje się generowaniem procesów przepływu ciepła, transportem gazów i płynów, w tym aktywnie chemicznych jonów reagujących ze składnikami betonu oraz tworzącymi szkodliwe sole. W efekcie tych oddziaływań materiał konstrukcji kominia podle-

ga stopniowej korozji, która prowadzi do obniżenia się nośności i trwałości konstrukcji. Korozja siarczanowa jest jedną z najczęściej spotykanych form destrukcji materiału w kominach przemysłowych.

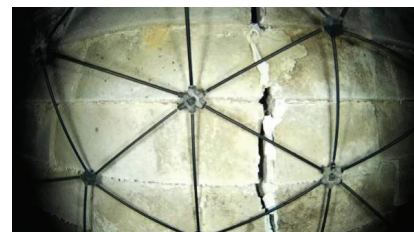
Celem pracy była próba jednolitego ujęcia opisu korozji siarczanowej tak, aby wyniki badań *in situ* wykonywanych na kominie można było racjonalnie zinterpretować i wykorzystać w modelowaniu korozji siarczanowej, która jest efektem kilku sprzężonych procesów zachodzących w konstrukcji kominia, a w szczególności: przepływu spalin w przewodzie kominia, dyfuzji jonów siarki w betonie trzonu kominia z jednoczesnym tworzeniem się siarczanów, procesu postępującej destrukcji materiału w wyniku korozji siarczanowej i w efekcie obniżania się nośności konstrukcji kominia.

Praca opisuje skrótowo technologię podejścia do rozwiązania problemu. W modelowaniu poszczególnych procesów wykorzystuje się znane modele, adaptując je do rozwiązania przedmiotowego problemu.

Rozważania teoretyczne są ilustrowane na przykładzie analizy kominia żelbetowego



Rys. 1. Wyniki analizy przepływu spalin: a) rozkład średniej temperatury dla kilku wybranych temperatur zewnętrznych Tz, b) rozkład prędkości spalin



Rys. 2. Typowe uszkodzenia wymurówki

wysokości $H=200$ m, średnicy zewn. trzonu $13,30 \div 6,60$ m, grubości trzonu $0,55 \div 0,15$ m, pracującego w środowisku o dużym stężeniu związków siarki – konstrukcja ta była przedmiotem badań autorów. W pracy zamieszczono tylko wybrane wyniki badań kominia.

Identyfikacja oddziaływań chemicznych spalin na konstrukcję kominia

Głównym źródłem oddziaływań chemicznych na wewnętrzną powierzchnię trzonu kominia są spaliny, zwykle w znacznym stopniu zanieczyszczone związkami siarki. Negatywny wpływ tych oddziaływań wyraźnie wzrasta, kiedy temperatura spalin spada poniżej kwasowego punktu rosy.

Przedmiotem analizy jest jednoprzewodowy komin żelbetowy o wysokości 200 m znajdujący się w zakładach przemysłu petrochemicznego. Wymurówka wykonana jest z cegły kwasoodpornej na zaprawie kwasoodpornej. Beton trzonu kominia jest klasy C16/20. Komin służy do odprowadzania w sposób ciągły spalin o temp. $T_g=346^\circ\text{C}$ i wydajności objętościowej $Q_g=35,9$ m³/s. Znany jest przeciętny skład spalin, w tym wilgotność na poziomie $w=0,13$ kg/kg% obj. oraz stężenie dwutlenku siarki $c_{\text{SO}_2} = 4460$ mg/m³.

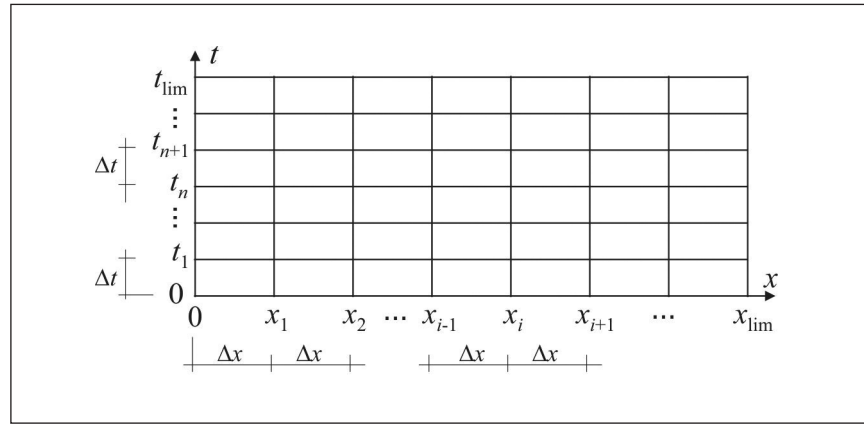
Dla przyjętych parametrów kominia i spalin wodny punkt rosy wyznaczony wg [1, 2] wynosi $T_p=51^\circ\text{C}$. Na poziom kwasowego punktu rosy ma wpływ stopień przemiany SO_2 do SO_3 , który przyjęto równy $k = 2\%$. Wówczas zgodnie z [1] kwasowy punkt rosy jest równy $T_{pr}=141^\circ\text{C}$.

W wyniku analizy przepływu objętościowego spalin wg [1] otrzymano rozkłady prędkości i temperatury spalin na poszczególnych poziomach kominia, jak to pokazano na rys. 1.

Powyżej poziomu +150 m komin pracuje w temperaturze poniżej kwasnego punktu rosy, co prowadzi bezpośrednio do tworzenia się na ścianach wykładziny kominia kwaśnego kondensatu. W trakcie okresowych badań kominia H200 stwierdzano znaczne uszkodzenia wykładziny kominia w górnych partiach przewodu (rys. 2.), czego efektem jest bezpośrednie oddziaływanie chemiczne spalin w postaci kwaśnego kondensatu na betonowy trzon kominia. Znajomość składu chemicznego spalin pozwala na oszacowanie stężenia stężenia jonów siarki SO_4 w kondensacie, co z kolei umożliwia zdefiniowanie warunku brzegowego procesu dyfuzji tych jonów w ścianie trzonu kominia.

Model dyfuzji jonów siarki w trzonie kominia

Dyfuzja jonów siarki w betonowym trzonie kominia jest złożonym, wieloparametrowym procesem, którego analityczny opis ujmujący wszystkie czynniki występujące w rzeczywistych warunkach pracy kominów przemysłowych nie jest praktycznie możliwy. Stąd zde-



Rys. 3. Model dyskretny czasoprzestrzeni

cydowano się na prosty model opisujący proces w oparciu o kilka parametrów, które będzie można oszacować w rzeczywistych warunkach pracy kominia, zgadzając się na małą precyzję takiego opisu.

Zakłada się, że w ramach procesu dyfuzji jonów siarki odbywa się równoległy proces reakcji chemicznej jonów siarki SO_4 ze składnikiem spoiwa cementowego C3A, którego efektem jest powstawanie siarczanów. Dla uproszczenia przyjęto, że końcowym produktem tych reakcji jest ettringit, który jest głównie odpowiedzialny za uszkodzenia struktury betonu. Do opisu tak sformułowanego procesu dyfuzji wykorzystano model prezentowany między innymi w pracy [3].

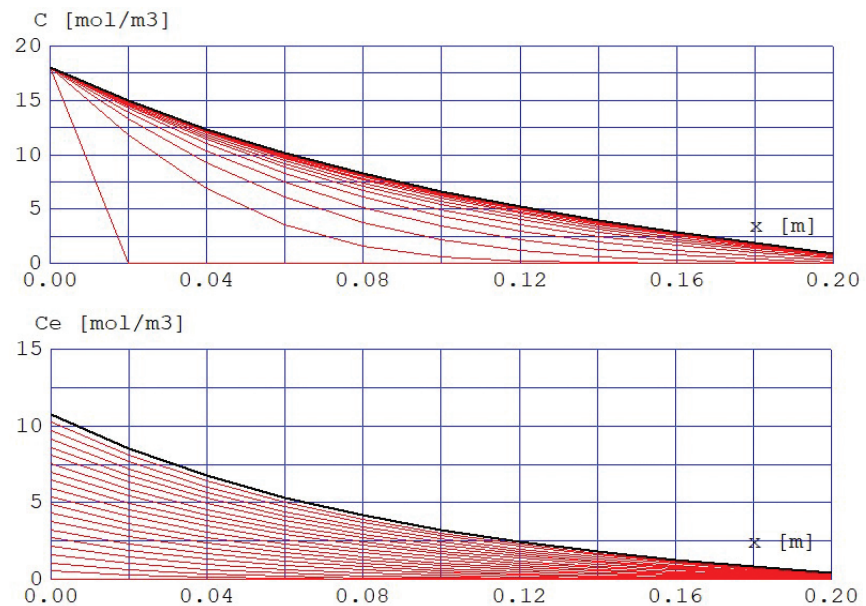
Przyjmuje się, że tarczowy element betonowego trzonu kominia o stałej grubości h i współczynniku dyfuzji D_0 zależny od porowatości p , poddany jest stałemu zewnętrznemu oddziaływaniu jonów siarki. Przyjmuje się, że na jednej powierzchni tarczy utrzymywane jest zadane stężenie jonów siarki $c_0(t)$, co uru-

chamia proces dyfuzji. Zakłada się, że zagadnienie początkowo-brzegowe jest jednowymiarowe i opisane równaniem Ficka:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D_e \nabla c) + R \quad (1)$$

gdzie $c(x,t)$ jest stężeniem jonów siarki; $D_e(x,t)$ jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji zależnym od początkowego współczynnika D_0 , porowatości p oraz stopnia uszkodzenia materiału $\omega(x,t)$; $R(x,t)$ jest członem reakcyjnym.

Człon reakcyjny jest dodatkowym składnikiem standardowego równania dyfuzji, uwzględniającym równoległe przebiegający proces tworzenia się ettringitu w wyniku reakcji chemicznej jonów siarki z glinianem trójwapiowym C3A. Człon reakcyjny R należy interpretować z jednej strony jako prędkość zmiany (zmniejszania się) stężenia c na skutek wiązania się jonów siarki ze składnikami spoiwa, natomiast z drugiej strony człon ten



Rys. 4. Wyniki analizy dyfuzji jonów siarki; a) rozkład stężenia SO_4 ; b) rozkład stężenia ettringitu. Dane: $t_{\text{lim}}=20$ /rok, $x_{\text{lim}}=0,20$ m, $c_0^0=1480$ mol/m³, $D_0=0,00118$ m²/rok, $k=2,0 \times 10^{-5}$ m³/mol/rok.

jest miarą prędkości przyrostu stężenia ettringitu $c_e(x,t)$ w materiale (betonie) i można go przedstawić za pomocą wyrażenia:

$$R(x,t) = -3kc(c_a^0 - c_e) \quad (2)$$

gdzie k jest stałą (prędkością) reakcji, c_a^0 jest początkowym stężeniem C3A w betonie, natomiast wyrażenie $kc(c_a^0 - c_e)$ jest prędkością przyrostu stężenia ettringitu w materiale.

Równanie dyfuzji (1) rozwiązywano numerycznie wg autorskiego programu *DyfuzjaSO4*. W czasoprzestrzeni $(0, x_{lim}) \times (0, t_{lim})$ dobrano model dyskretny w postaci siatki prostokątnej o wymiarach $\Delta x \times \Delta t$ (rys. 3.). W przestrzeni geometrycznej zastosowano metodę różnic skończonych, zapisując równanie (1) w postaci:

$$\dot{c}_i - \frac{1}{\Delta x^2} (D_{e,i-1}c_{i-1} - 2D_{e,i}c_i + D_{e,i+1}c_{i+1}) - R_i = 0 \quad (3)$$

Zbiór równań różnicowych (3) dla dowolnego czasu $t \in (0, t_{lim})$ można zapisać macierzowo w postaci:

$$\mathbf{I}\dot{\mathbf{c}} + \mathbf{D}\mathbf{c} + \mathbf{R} = \mathbf{0} \quad (4)$$

gdzie \mathbf{I} jest macierzą jednostkową; $\mathbf{c} = [c_1, c_2, \dots, c_I]^T$,

$$\text{półpasmo } \mathbf{D} = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} 2D_{e,1} & -(D_{e,1} + D_{e,1})/2 & & & \\ 2D_{e,2} & -(D_{e,1} + D_{e,1})/2 & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \\ 2D_{e,I-2} & -(D_{e,I-2} + D_{e,I-1})/2 & & & \\ 2D_{e,I-1} & -(D_{e,I-1} + 5D_{e,1})/4 & & & \\ 2D_{e,I} & & & & \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} 3kc_1(c_a^0 - c_{e,1}) - D_{e,0}c_0 / \Delta x^2 \\ 3kc_2(c_a^0 - c_{e,2}) \\ \dots \\ 3kc_{I-1}(c_a^0 - c_{e,I-1}) \\ 3kc_I(c_a^0 - c_{e,I}) \end{bmatrix}, \quad (5)$$

Pewne nieregularności w zapisie macierzy \mathbf{D} i \mathbf{R} są wynikiem wprowadzenia warunków brzegowych: $\mathbf{c}(0,t) = c_0(t)$ i $D_e \dot{c}(x_{lim}, t) = 0$.

Równanie (4) całkowano po czasie metodą ważonych residuów. Przyjmując rozkład liniowy

wektora $c(x,t)$ na odcinku (t_n, t_{n+1})

$$\mathbf{c}(t_n + \tau) = \mathbf{c}_n + \frac{\tau}{\Delta t} (\mathbf{c}_{n+1} - \mathbf{c}_n) \quad (6)$$

a następnie, zapisując ważony błąd równania (4) na tym odcinku

$$\int_0^{\Delta t} W [\mathbf{I}\dot{\mathbf{c}} + \mathbf{D}\mathbf{c} + \mathbf{R}] d\tau = 0 \quad (7)$$

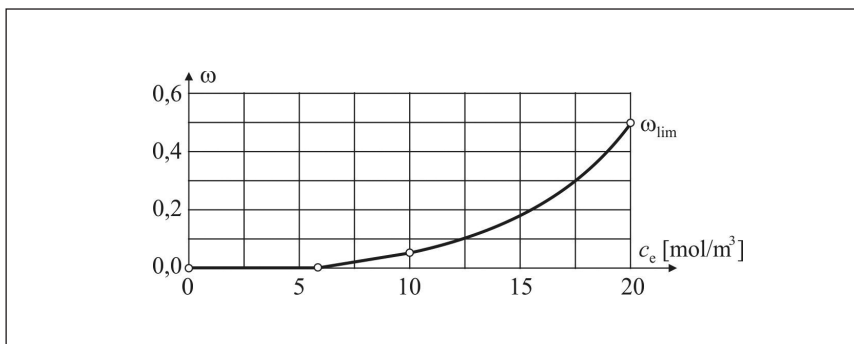
otrzymano rekurencyjny wzór na rozwiązanie równania w kolejnych punktach czasowych,

$$\mathbf{c}_{n+1} = (\mathbf{I} + \Delta t \cdot \theta \cdot \bar{\mathbf{D}})^{-1} \cdot [(\mathbf{I} - \Delta t \cdot (1 - \theta) \cdot \bar{\mathbf{D}})] \mathbf{c}_n - \bar{\mathbf{R}} = \mathbf{0} \quad (8)$$

gdzie $0 \leq \theta \leq 1$ jest wagowym parametrem zależnym od funkcji wagowej $W(t)$;

$$\bar{\mathbf{D}} = (1 - \theta)\mathbf{D}_n + \theta\mathbf{D}_{n+1}, \quad \bar{\mathbf{R}} = (1 - \theta)\mathbf{R}_n + \theta\mathbf{R}_{n+1}. \quad (9)$$

Warunki początkowe i brzegowe konieczne do analizy procesu można oszacować na podstawie znajomości pracy konstrukcji oraz jej stanu technicznego. Istotnym problemem jest do-



Rys. 5. Funkcja współczynnika uszkodzenia

bór parametrów procesu, w szczególności współczynnika dyfuzji D_0 oraz stałej reakcji k . Identyfikacja tych parametrów jest możliwa poprzez rozwiązanie zadania optymalizacyjnego w przestrzeni parametrów $\{D_0 \times k\}$, w którym funkcją celu jest miara różnicy stężeń ettringitu otrzymanych na drodze rozwiązania numerycznego i badań *in situ*. Funkcja $D_0(p, \omega)$ omawiana jest w p. 4.

Przykładowe wyniki numerycznej analizy procesu dyfuzji pokazano na rys. 4.

Wpływ siarczanów na parametry fizyczne i mechaniczne betonu

Ettringit powstały z reakcji jonów siarki i składników spoiwa cementowego ma znacznie większą objętość niż suma składników, z jakich powstaje, stąd wewnątrz struktury materiału wytwarza ciśnienie, które przy odpowiednim stężeniu ettringitu prowadzi do destrukcji betonu. Badania wskazują, że poziom $c_{e1} = 2\%$ siarczanów w stosunku do masy spoiwa można uznać za dopuszczalny. Poziom powyżej $c_{e2} = 3\%$ siarczanów uznaje się za stan zagrożenia korozją siarczanową, natomiast poziom $c_{e2} = 6\%$ siarczanów w stosunku do masy spoiwa może spowodować destrukcję betonu [4, 5, 6]. Przy średniej ilości cementu w betonie poszczególne poziomy stężenia w przeliczeniu na m³ betonu przyjmują wartości: $c_{e1} = 6,6$ mol/m³; $c_{e2} = 10$ mol/m³; $c_{e3} = 20$ mol/m³.

Badania wytrzymałościowe próbek rdzeniowych betonu pozwalają przyjąć założenie, że uszkodzenia betonu są rozłożone izotropowo, a miarą uszkodzenia jest parametr uszkodzenia ω interpretowany jako względna zmiana efektywnej powierzchni przekroju trzonu komina. Funkcję $\omega(c)$ proponuje się przyjąć w postaci, jak pokazano na rys. 5. W praktyce $\omega_2 = 0,05$ odpowiada dopuszczalnemu poziomowi ettringitu c_{e1} , natomiast graniczny współczynnik uszkodzenia dla $c = c_{e3}$ przyjmuje się na poziomie $\omega_{lim} = 0,5$.

Poziom uszkodzenia betonu ma również istotny wpływ na współczynnik dyfuzji. Wraz ze wzrostem współczynnika ω współczynnik dyfuzji rośnie. Na drodze teoretycznych rozważań można założyć, że efektywny współczynnik dyfuzji jest liniową funkcją współczynnika uszkodzenia postaci [3]

$$D_e = D_0 \left(1 + \frac{32}{9} \omega \right) \quad \text{dla } \omega < \omega_{lim} \quad (10)$$

Funkcje $\omega(c)$ i $D_e(\omega)$ są wbudowane w program *DyfuzjaSO4*. W przypadku prezentowanego w pracy komina H200 pełna analiza wykazała, że po 45 latach eksploatacji przy zadanych warunkach eksploatacji nośność komina, rozumiana w sensie nośności granicznej przekrojów komina, obniżyła się szacunkowo o 15%.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono zaawansowaną technikę analizy oceny skutków korozji siarczanowej na nośność i trwałość kominów przemysłowych. Prezentowana metoda bazuje na złożonych modelach procesów zaimplementowanych do programów wspierających analizę. Dane wyjściowe do analizy są pozyskiwane z bezpośrednich badań rzeczywistych obiektów. Przy doborze poziomu złożoności zastosowanych modeli brano pod uwagę poziom dokładności odwzorowania procesów rzeczywistych w stosunku do możliwości pozyskania koniecznej liczby danych wejściowych.

Literatura

- [1] PN-EN 13384-1:2015-05 Kominy – Metody obliczeń cieplnych i przepływowych.
- [2] Basista M., Węglewski W.,: Micromechanical modelling of sulphate corrosion in concrete: influence of ettringite forming reaction. Theoret. Appl. Mech., Vol. 35, No.1-3, pp. 29-52, Belgrade 2008.
- [3] Fiertak M., Kańska S., Methods and interpretation of material testing in power section chimneys. Proceedings of the 5th International Conference Concrete and Concrete Structures, Zilina, 2009.
- [4] Stryżewska T., Kańska S., Wpływ skażenia siarczanami na trwałość wykładziny ceramicznej w kominach energetycznych., „Przegląd Budowlany”, nr 6/2010.
- [5] Kasprzak T., Konderla P., Kutylowski R., Waśniewski G.,: Analiza stanu technicznego kominu przemysłowego o znacznym stopniu degradacji., „Materiały Budowlane”, nr 5/2014, str. 18-20.

DOI: 10.5604/01.3001.0013.9711

PRAWDŁOWY SPOSÓB CYTOWANIA

Konderla Piotr, Kutylowski Ryszard, Patrański Krzysztof, 2020, Modelowanie procesu korozji siarczanowej w kominie żelbetowym, „Builder” 04 (273). DOI: 10.5604/01.3001.0013.9711

Streszczenie: Kominy przemysłowe, z uwagi na charakter pracy i lokalizację, pracują w środowisku charakteryzującym się silnym oddziaływaniem korozyjnym na konstrukcje budowlane. Głównym źródłem negatywnych oddziaływań chemicznych są spaliny przepływające przez przewód kominowy, zawierające znaczne ilości związków siarki, które w określonych warunkach mogą wywoływać korozję siarczanową konstrukcji trzonu kominu, a w konsekwencji prowadzić do obniżenia nośności i trwałości konstrukcji żelbetowych kominów. Celem pracy była próba jednolitego, możliwie prostego opisu procesu korozji siarczanowej jako superpozycji kilku sprzężonych procesów zachodzących w trakcie pracy kominu, a w szczególności: a) przepływu spalin w przewodzie kominu; b) dyfuzji jonów siarki w betonie trzonu kominu z jednoczesnym tworzeniem się siarczanów; c) postępującej destrukcji betonu trzonu żelbetowego w wyniku korozji siarczanowej i w efekcie obniżenia się nośności konstrukcji kominu. Ba-

dania konstrukcji *in situ* są danymi wejściowymi dla powyższych procesów. Rozważania teoretyczne są ilustrowane wynikami analizy wybranego żelbetowego kominu przemysłowego odprowadzającego spaliny o dużej wartości związków siarki.

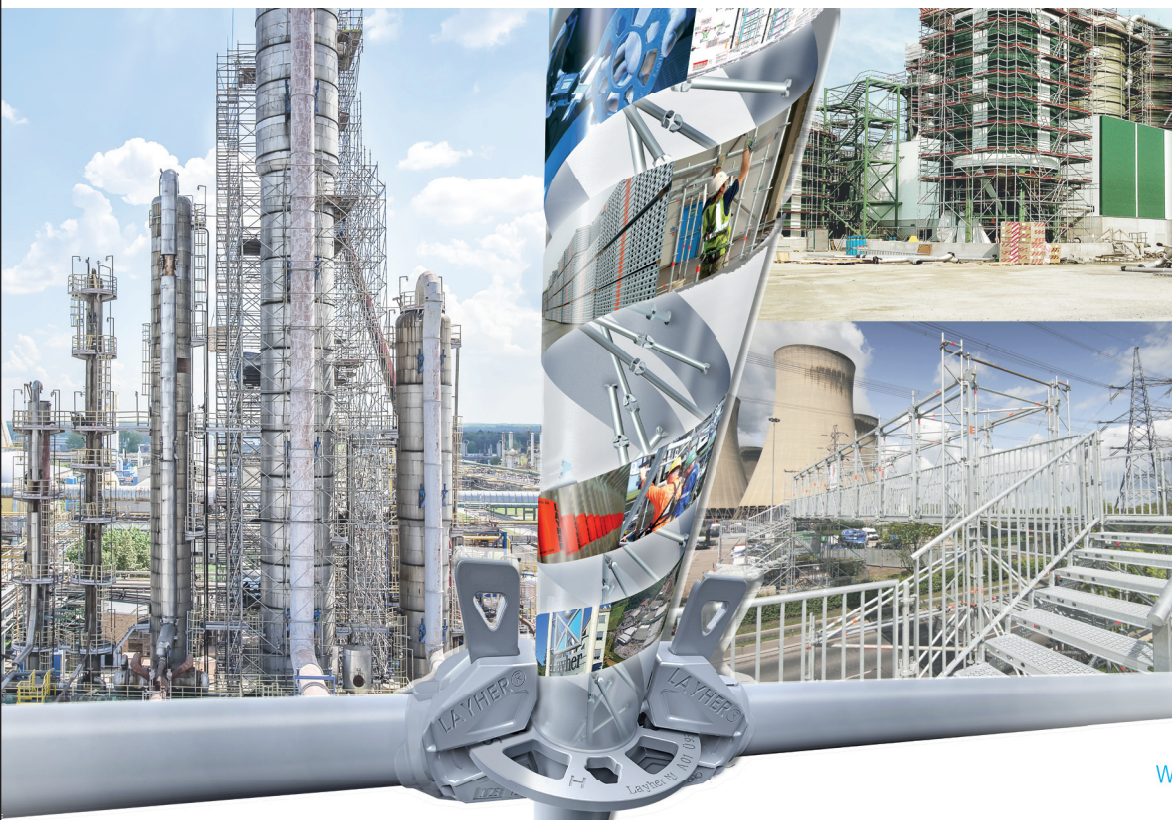
Słowa kluczowe: żelbetowy komin przemysłowy, korozja siarczanowa, nośność kominu, dyfuzja jonów siarki

Abstract: Industrial chimneys usually operate in an environment with a strong corrosive influence. The main corrosion source is the sulfur-containing combustion gas. This corrosion leads to chimney bearing capacity and durability decreasing. The main goal of the research was possible simple sulfur corrosion description as a superposition of the following processes: a) combustion gas flow, b) sulfur ion diffusion over the chimney shaft with sulfate generating, c) destruction of the material as a result of sulfur corrosion. In situ investigations were the base for the input data for the above processes. Theoretical investigations are illustrated by the results of the analysis of industrial chimney which carry off the combustion gas with large quantity of the sulfur compounds.

Keywords: reinforced concrete chimney, sulfate corrosion, bearing capacity, sulfur ion diffusion

REKLAMA

WSZECHSTRONNOŚĆ MAMY W DNA



www.layher.pl



Layher.

Więcej możliwości. Ten system rusztowań.

