



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109030326 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201810725700.5

JP 2016061678 A, 2016.04.25

(22) 申请日 2018.07.04

JP 2009144952 A, 2009.07.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106290042 A, 2017.01.04

申请公布号 CN 109030326 A

US 2010269996 A1, 2010.10.28

CN 106986828 A, 2017.07.28

(43) 申请公布日 2018.12.18

Weixue Cao et al..Performance of

(73) 专利权人 天津大学

casting aluminum-silicon alloy condensing heating exchanger for gas-fired boiler.

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅

《Heat and Mass Transfer》.2018,第54卷1951-

观路135号天津大学北洋园校区

1960.

(72) 发明人 尤学一 曹为学

郑永新等.冷凝式燃气热水器换热器低温段防腐试验研究.《煤气与热力》.2007,第27卷(第7期),35-41.

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

王小华等.褐煤弱氧化改质脱水水质对比分析.《煤炭工程》.2016,第48卷(第11期),115-119.

理事务所 12201

代理人 王丽英

审查员 李韦韦

(51) Int. Cl.

G01N 17/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106958830 A, 2017.07.18

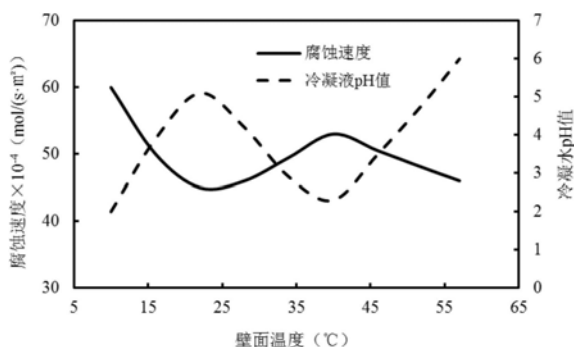
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种测量冷凝式换热器低温防腐能力和腐蚀速率的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种测量冷凝式换热器低温防腐能力和腐蚀速率的方法,其中低温防腐能力的测量方法包括以下步骤:步骤一、收集换热器内排出的冷凝液;步骤二、测量该冷凝液的pH值。针对腐蚀速率的测量方法,包括以下步骤:步骤一、测试单位时间内收集的冷凝液量;步骤二、采用电感耦合等离子体质谱仪对冷凝液中的酸成分及金属成分含量进行测量,再对该换热器冷凝部分换热面积进行统计计算;步骤三、将上述参数代入公式,计算腐蚀速率。采用该方法测量参数简单,过程容易操作,评价指标客观,可有效解决了实验测试、材料浸泡、模拟验证等测试方法中存在的问题,测量难度高的问题。



1. 一种测量冷凝式换热器低温防腐能力和腐蚀速率的方法,其特征在于:包括换热器低温防腐能力测量方法和换热器腐蚀速率测量方法;

所述的换热器低温防腐能力测量方法,包括以下步骤:

收集换热器内部排出的冷凝液,然后测试该冷凝液的pH值,若冷凝液为酸性溶液且pH值较大或者溶液为中性溶液,则换热器壁面发生腐蚀现象较为严重;若冷凝液为酸性溶液且pH值较小,则换热器壁面发生腐蚀现象较轻;

所述的换热器腐蚀速率测量方法,包括以下步骤:

(1) 测试单位时间内从换热器冷凝段排出的冷凝液的数量;

(2) 采用电感耦合等离子体质谱仪对单位时间内收集到的冷凝液中的酸成分以及金属成分的含量进行测量,经过测量得到的金属成分的量与换热器壁面被腐蚀掉的金属量相同;同时对该换热器内部烟气冷凝现象发生部分的换热面积进行统计计算;

(3) 采用以下公式计算该换热器的腐蚀速率:

$$N_f = \frac{VC}{AtM}$$

其中 N_f 为换热器冷凝部分壁面的腐蚀速率,单位为 $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$;V为单位时间内收集得到的冷凝液的体积,单位为 m^3 ;C为所收集冷凝液中所腐蚀元素的质量浓度,单位为 g/m^3 ;A为换热器内冷凝现象发生的换热器壁面面积,单位为 m^2 ;t为收集时间长度,单位为s;M为被腐蚀元素的摩尔质量,单位为 g/mol 。

一种测量冷凝式换热器低温防腐能力和腐蚀速率的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及低温防腐能力和腐蚀速率的方法,特别涉及一种针对冷凝式换热器中烟气低温防腐能力和腐蚀速率预测的方法。

背景技术

[0002] 冷凝式换热器作为一个高效换热设备,广泛应用于燃气热水器、工业锅炉、省煤器和空气预热器等设备中。由于燃料燃烧形成的烟气中含有水蒸气和SO_x和NO_x等酸性气体,当换热壁面温度低于该酸性气体的冷凝温度时,水蒸气和酸性蒸汽会结合生成酸性冷凝液附着在换热器的换热壁面上,对换热器壁面造成腐蚀。这一方面会影响换热器的换热新性能,严重时会对换热器的使用安全和使用寿命造成损坏。在全球都在大力发展高效换热器和低温烟气余热利用的技术背景下,深度利用烟气余热就会使得上述低温腐蚀造成的影响更加突出和尖锐。

[0003] 目前,针对烟气低温防腐能力和腐蚀速度的研究方法,主要有实验测试、材料浸泡、模拟验证等。其中实验测试方法,测试效果最为真实,但实验过程周期较长,实验操作较为复杂,特别是针对封闭式换热器换热壁面的腐蚀程度和面积测量更是难以实施。测试材料浸泡法,虽然操作方便,但腐蚀发生情况与实际换热器所处工况相差较远,会导致实验测试结果与现实情况误差较大。而模拟验证测试法可以很好的控制腐蚀发生的因素,如烟气中酸性蒸汽的构成、烟气温度、流速、换热壁面温度变化等,对换热器换热壁面的影响。但目前为止关于采用模拟测试方法研究低温防腐的案例还较少,且关于上述因素对换热壁面的防腐原理还大多利用经验公式,无法满足实际测试精度要求。因此在针对冷凝式换热器的低温防腐现象的研究过程中,亟需一种可以精确测量和预测低温烟气冷凝防腐能力和速率的方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服已有技术的不足,提供一种针对冷凝式换热器中烟气低温防腐能力和腐蚀速率预测的方法,本方法不仅可以通过对冷凝液的pH的测定,用来判断冷凝式换热器内部低温防腐现象发生时防腐能力的强弱;还可以根据单位时间内冷凝液的产生量和性质,对换热器内部低温防腐速率进行测定。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 本发明一种测量冷凝式换热器低温防腐能力和腐蚀速率的方法,包括换热器低温防腐能力测量方法和换热器防腐速率测量方法;

[0007] 所述的换热器低温防腐能力测量方法,包括以下步骤:

[0008] 收集换热器内部排出的冷凝液,然后测试该冷凝液的pH值,若冷凝液为酸性溶液且pH值较大或者溶液为中性溶液,则换热器壁面发生防腐现象较为严重;若冷凝液为酸性溶液且pH值较小,则换热器壁面发生防腐现象较轻;

[0009] 所述的换热器防腐速率测量方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 测试单位时间内从换热器冷凝段排出的冷凝液的量;

[0011] (2) 采用电感耦合等离子体质谱仪对单位时间内收集到的冷凝液中的酸成分以及金属成分的含量进行测量,经过测量得到的金属成分的量与换热器壁面被腐蚀掉的金属量相同;同时对该换热器内部烟气冷凝现象发生部分的换热面积进行统计计算;

[0012] (3) 采用以下公式计算该换热器的腐蚀速率:

$$[0013] \quad N_f = \frac{VC}{AtM}$$

[0014] 其中 N_f 为换热器冷凝部分壁面的腐蚀速率,单位为 $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$; V 为单位时间内收集得到的冷凝液的体积,单位为 m^3 ; C 为所收集冷凝液中所腐蚀元素的质量浓度,单位为 g/m^3 ; A 为换热器内冷凝现象发生的换热器壁面面积,单位为 m^2 ; t 为收集时间长度,单位为 s ; M 为被腐蚀元素的摩尔质量,单位为 g/mol 。

[0015] 本发明方法的有益效果是:本方法需测量参数简单,测量过程容易操作,评价指标客观。并且本方法有效解决了实验测试、材料浸泡、模拟验证等测试方法中存在的问题,测量难度高的问题。

附图说明

[0016] 图1是低温防腐能力和防腐速率与换热壁面温度之间的关系图;

[0017] 图2是换热器壁面冷凝现象原理图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述。

[0019] 从图1中可以看出,换热器壁面的腐蚀速度的和换热壁面温度有关,且和冷凝水的pH值呈现出负相关关系。针对目前天然气,其中 H_2S 含量约为8ppm,在正常燃烧工况,烟气的冷凝温度和燃烧的过剩空气系数以及燃烧工况相关,当过剩空气系数为1.0时,燃烧之后形成烟气的露点温度为 57°C 。当壁面温度高于此数字时,烟气中的水蒸气不发生冷凝现象,就不会在壁面形成冷凝水附着,也不会造成壁面的低温腐蚀现象。而随着壁面温度的下降,当温度低于冷凝温度 $[t]$ 时,烟气中的水蒸气开始冷凝,并吸收烟气中酸性蒸汽,形成酸性溶液。由于此时水蒸气的冷凝,造成烟气中水蒸气分压力的下降,烟气中酸蒸汽的溶解量也较少,此时形成的溶液pH值较高。随着换热壁面温度的降低,水蒸气的冷凝速率加快,冷凝水量增多,冷凝水的pH值也随之下下降。当水蒸气冷凝至该压力下的饱和蒸气压时,换热壁面的腐蚀速率到达局部最大,此时冷凝水的pH值也达到局部最小。当壁面温度进一步下降时,冷凝水量增多,水蒸气分压力下降,而酸性气体的分压力增加,致使酸性气体的溶解量没有随着增加,此时冷凝液的pH值达到局部最大。随着壁面温度的继续下降至酸性蒸汽的露点温度,此时大量的酸性蒸汽也开始冷凝,冷凝水中除了部分溶解的酸性离子外,增加了大量的冷凝酸性溶液,冷凝液的pH值也会急剧下降。

[0020] 在冷凝式换热器正常工作情况下,收集换热器内部排出的冷凝水,并测试得到该冷凝溶液的pH值,该数值可用于表征换热器的低温防腐能力的指标。当pH值较大,接近数值7时,说明从换热器内部冷凝段排出的冷凝液中酸溶液成分较少,而中性的盐溶液成分较多,这进一步推算出该部分酸溶液在换热器壁面材料发生较强的电化学反应,大量的

酸性溶液与换热器壁面材料中的金属元素发生了反应,这才使得排出换热器的冷凝液的pH值较大。同理,当测试所得冷凝液的pH值较小时,说明冷凝的酸溶液并没有在换热器内部的冷凝段与换热器的金属材料发生剧烈的电化学反应,这才使得大量的酸性离子得以排出换热器,进入测试样本中。因此通过测试收集到的冷凝液可以很好的表征冷凝式换热器的低温防腐能力。

[0021] 基于以上原理,本发明的一种测量冷凝式换热器低温防腐能力和腐蚀速率的方法,包括换热器低温防腐能力测量方法和换热器腐蚀速率测量方法;

[0022] 所述的换热器低温防腐能力测量方法,包括以下步骤:

[0023] 收集换热器内部排出的冷凝液,然后测试该冷凝液的pH值,若冷凝液为酸性溶液且pH值较大或者溶液为中性溶液,则换热器壁面发生腐蚀现象较为严重,此时pH值一般在5-7之间;若冷凝液为酸性溶液且pH值较小,则换热器壁面发生腐蚀现象较轻,此时pH值一般在3-5之间;

[0024] 若换热器壁面发生腐蚀现象较为严重,说明冷凝液中的氢离子在换热器壁面发生了化学反应,造成排出换热器的液体中氢离子含量就变少,此时收集到的冷凝液pH值也会较高;如果换热器壁面,没有发生腐蚀现象,在冷凝液中冷凝生成的酸性冷凝液会直接排出换热器,此时收集到的冷凝液pH值会较小。通过上述分析,在此可以通过对冷凝液的pH值进行测试,将测试得到的pH作为判断该冷凝式换热器的低温防腐能力指标。

[0025] 所述的换热器腐蚀速率测量方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 测试单位时间内从换热器冷凝段排出的冷凝液的数量;

[0027] (2) 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对单位时间内收集到的冷凝液中的酸成分以及金属成分的含量进行测量,经过测量得到的金属成分的量与换热器壁面被腐蚀掉的金属量相同。同时对该换热器内部烟气冷凝现象发生部分的换热面积进行统计计算,可以采用直接测量求解,其中换热平整壁面处面积可以直接通过腐蚀面的长和宽求积得到,而肋片部分面积可通过对圆柱体外表面的面积进行求解得到,最后通过加和得到整个冷凝部分的换热面积。而如针对该换热器已有相关数学模型,则还可直接采用冷凝换热面积进行计算。该两种方法均为现有技术。

[0028] (3) 采用以下公式计算该换热器的腐蚀速率:

$$[0029] \quad N_f = \frac{VC}{AtM}$$

[0030] 其中 N_f 为换热器冷凝部分壁面的腐蚀速率,单位为 $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$;V为单位时间内收集得到的冷凝液的体积,单位为 m^3 ;C为所收集冷凝液中所腐蚀元素的质量浓度,单位为 g/m^3 ;A为换热器内冷凝现象发生的换热器壁面面积,单位为 m^2 ;t为收集时间长度,单位为s;M为被腐蚀元素的摩尔质量,单位为 g/mol 。

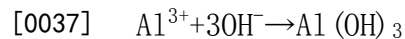
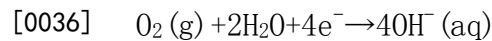
[0031] 实施例1

[0032] 其中冷凝式换热器的材料为铸硅铝合金,该铸硅铝换热器的材质经光谱分析后,得知其中Al含量为87.21%,Si含量为11.7%,其他为Fe,Cu,Mn等元素。

[0033] 烟气流过换热器的换热壁面时,温度为 T_f 的烟气与肋片和换热壁面进行换热,首先会在换热壁面的肋片处会形成一个温度边界层,当烟气与壁面接触时,烟气温度下降至与壁面温度相同,即温度为 t_1 ,而在壁面周围,烟气温度逐渐升高,直到最大值 t_2 。此时假设

温度 t_1 大于烟气的冷凝温度 $[t]$,即说明肋片表面的温度处处均大于烟气的露点温度,烟气中的水蒸气则不会发生冷凝现象,也就不会有冷凝水的产生。但随着冷水温度 T_w 的降低, t_1 的温度也会随着发生下降,此时若温度 t_1 的值小于烟气的露点温度 $[t]$,则在肋片的表面则会形成一个温度区,在该区内肋片表面的温度均小于露点温度 $[t]$,具体区域可参见图1中冷凝水膜区域。此时烟气中的水蒸气在此区域内会发生冷凝现象,可将此区域定义为“烟气冷凝区”。可发现 t_1 值越小,“烟气冷凝区”的面积越大,产生的冷凝水量也会越多。而与此同时温度 T_w 的水由和烟气流动方向相反的方向进入换热器内部进行换热。

[0034] 在“烟气冷凝区”形成的水膜中含有大量的酸性溶液,其pH值小于7,由于该铸硅铝换热器材料含有多种元素,各元素之间的活泼特性不同,这样换热器材料中的Al元素为阳极,其他元素为阴极,又由于Al元素和其他元素之间紧密接触,就在它们之间形成无数个微小的电化学腐蚀回路,当铸硅铝表面的材料与上述酸性溶解接触时,会发生原电池反应,材料中比较活泼的金属会失去电子而被氧化,从而发生电化学腐蚀。该电化学腐蚀的回路主要包括阴极、阳极、电解质溶液和外回路四个部分。具体发生的化学反应如下:



[0039] 铸硅铝换热器壁面材料中的Al离子因为电化学反应被氧化成 Al^{3+} 离子,而溶解在水中的 O_2 和 H_2O 在得到电子之后,生成 OH^- 离子,其中 OH^- 离子在和换热器壁面上的 Al^{3+} 离子方式反应后,会在换热器壁面形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。之后该 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 会再度被氧化生成为 Al_2O_3 和 H_2O ,其中 Al_2O_3 会在换热器壁面形成一层致密的氧化膜,以防止酸溶液的进一步腐蚀作用。

[0040] 采用本发明方法进行换热器低温防腐能力测量方法,包括以下步骤:

[0041] (1) 收集换热器内部排出的冷凝液,然后测试该冷凝液的pH值。

[0042] (2) 如果此时冷凝液pH值位于5~7之间,则判定此时冷凝式换热器内烟气的低温腐蚀能力较强,也可判定此时冷凝式换热器壁面的低温防腐能力较弱;如果此时冷凝液的pH值位于3~5之间,则判定此时冷凝式换热器内烟气的低温腐蚀能力较弱,也可判定此时冷凝式换热器壁面的低温防腐能力较强。

[0043] 采用上述方法和步骤测量得到本专利中所述铸硅铝冷凝式换热器的冷凝液pH值为4,说明此时铸硅铝冷凝式换热器内烟气的低温腐蚀能力较弱,而壁面的低温防腐能力较强。

[0044] 在实验测试结束后,对设备拆开检查,发现换热器内换热肋片和壁面上均未出现腐蚀麻点和斑点等现象,说明该材质换热器具有较强的低温防腐能力,同时也验证了该低温防腐能力测量方法的可靠性。

[0045] 采用本发明方法进行换热器腐蚀速率测量,包括以下步骤:

[0046] (1) 测试单位时间内从换热器冷凝段排出的冷凝液的量;

[0047] (2) 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对单位时间内收集到的冷凝液中的酸成分以及金属成分的含量进行测量。

[0048] (3) 对该换热器内部烟气冷凝现象发生部分的换热面积进行统计。

[0049] (4) 采用以下公式计算得到该换热器的腐蚀速率:

$$[0050] \quad N_f = \frac{VC}{AtM}$$

[0051] 采用上述方法和步骤,对本实施例中铸硅铝冷凝式换热器进行测试得到:V为 $0.03\text{m}^3/\text{h}$;C为 $11.8\text{g}/\text{m}^3$;A为 2.1m^2 ;t为1小时,3600s;M为Al,摩尔质量为 $27\text{g}/\text{mol}$ 。计算公式得到本铸硅铝换热器的腐蚀速率 N_f 为 $1.7 \times 10^{-6}\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 。

[0052] 通过本实施案例的具体操作发现,本方法在针对低温防腐能力以及防腐蚀速率的测量上,需测量参数简单且易实现,测量过程简洁且易掌握,评价指标客观。并且本方法有效解决了实验测试、材料浸泡、模拟验证等测试方法中存在的问题,测量难度高的问题。

[0053] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

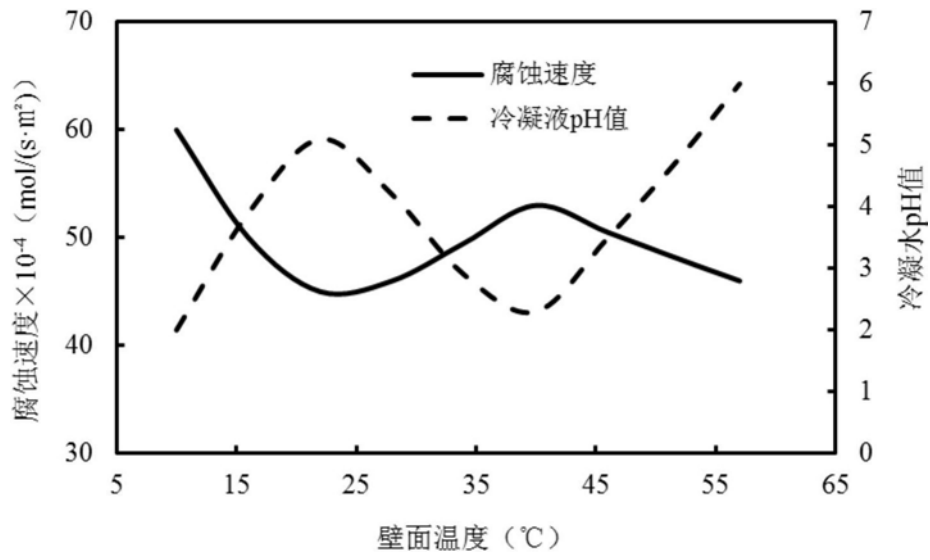


图1

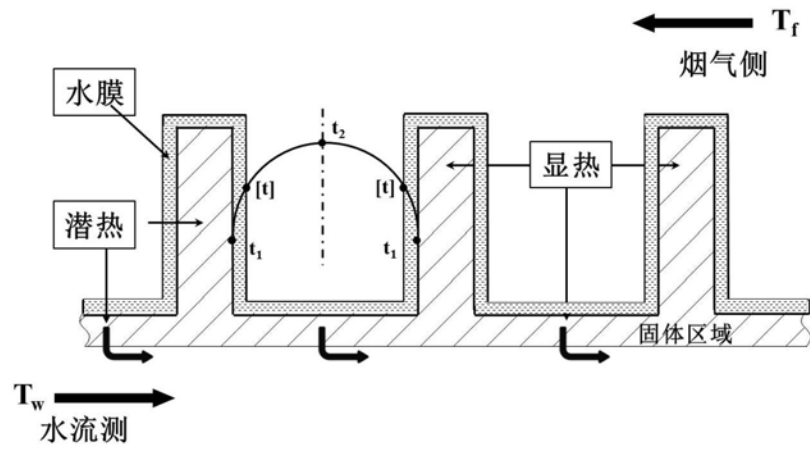


图2