

DOI 10.15589/jnn20160408
 УДК 629.128:621.359.7
 Ф53

**KINETICS OF HIGH TEMPERATURE CORROSION
 OF STEEL AT CHLORINATED FUELS BURNING**

**КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ
 ПРИ СЖИГАНИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ**

Oleksandr M. Filipshchuk
 e-mail: —
 ORCID: —

А. Н. Филипчук,
 ст. преп.

Kherson branch of Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Kherson

Херсонский филиал Национального университета кораблестроения имени адмирала Макарова, г. Херсон

Abstract. The results of studies of the kinetics of high-temperature corrosion, depending on the composition and the mineral content of the fuels are presented. It is shown that the more chlorine concentration increases, the more corrosion rate increases. Limited chlorine content of 0,5...0,6% as the result of studies at different temperatures by burning a metal water-oil emulsion is necessary to clarify.

Keywords: kinetics; high temperature corrosion; sodium vanadate; chlorine; shale; waste; fuel oil; water-oil emulsion.

Аннотация. Представлены результаты исследований кинетики высокотемпературной коррозии в зависимости от состава и содержания минеральной части топлив. Показано, что с увеличением концентрации хлора скорость коррозии увеличивается. Предельное содержание хлора 0,5...0,6% по результатам исследований при разных температурах металла при сжигании водомазутных эмульсий необходимо уточнить.

Ключевые слова: кинетика; высокотемпературная коррозия; натрий ванадат; хлор; сланцы; бытовые отходы; мазут; водомазутная эмульсия.

Анотація. Представлені результати досліджень кінетики високотемпературної корозії в залежності від складу й вмісту мінеральної частини палив. Показано, що зі збільшенням концентрації хлору швидкість корозії збільшується. Граничний вміст хлору 0,5...0,6% за результатами досліджень при різних температурах металу при спалюванні водомазутних емульсій потрібно уточнити.

Ключові слова: кінетика; високотемпературна корозія; натрій ванадат; хлор; сланці; побутові відходи; мазут; водомазутна емульсія.

REFERENCES

- [1] Vnukov A. K. *Nadezhnost i ekonomichnost kotlov dlya gaza i mazuta* [Reliability and efficiency of boilers for gas and oil]. Moscow, Energiya Publ., 1966. 368 p.
- [2] Geller Z. I. *Mazut kak toplivo* [Fuel oil as fuel]. Moscow, Nedra Publ., 1965. 495 p.
- [3] Zelikov Ye. N., Ryabov G. A., Dik E. P. *Zagryaznenie i korroziya paroperegrevateley kotlov na TES, szhigayushchikh tverdye bytovye otkhody i biomassu* [Contamination and corrosion of superheater boilers at TPPs, burning municipal solid waste and biomass]. *Teploenergetika* [Thermal Engineering], 2008, no. 11, pp. 73–77.
- [4] Magadeev V. Sh. *Korroziya gazovogo trakta kotelnykh ustanovok* [Corrosion of gas path of boiler plants]. Moscow, Energoizdat Publ., 1986. 272 p.
- [5] Ots A. A. *Korroziya i iznos poverkhnostey nagreva kotlov* [Corrosion and wear of boilers heating surfaces]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987. 272 p.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Коррозия и износ поверхностей нагрева снижают надежность и энергоэффективность паровых котлов, ДВС и ГТД.

При температурах поверхности металла выше 450 °С под расплавом загрязнений, состоящих из отло-

жений золы топлива и продуктов коррозии, наблюдается высокотемпературная коррозия (ВТК) поверхностей нагрева, интенсивность которой зависит от многих факторов, но минеральный состав сжигаемого топлива считается основным фактором, определяющим интенсивность и характер изменения скорости ВТК.

При сжигании тяжелых жидких топлив соединения в виде натрийванадатов, состоящих из оксидов ванадия (V_2O_5) и солей натрия (Na_2SO_4 , $NaCl$), являются наиболее агрессивными составляющими. Причем ВТК происходит тем интенсивнее, чем больше в топливе содержание натрия, ванадия и сернистых соединений. Соединения хлора являются весьма активными ускорителями коррозии. Основную роль при ВТК играет хлорид натрия $NaCl$, который, вступая в реакцию с серной кислотой, образует сульфат натрия Na_2SO_4 и пары соляной кислоты HCl .

При необходимости сжигания тяжелых остаточных топлив применение водомазутных эмульсий (ВМЭ) позволяет обеспечить целый ряд преимуществ: повышение топливной экономичности до 4%, снижение количества твердых частиц в выпускных газах, расширение возможностей сжигания низкосортных и высоковязких топлив (в том числе утилизации нефтяных остатков после мойки танков, отходов сепарации и т. п.), снижение содержания в выпускных газах NO_x и др.

Наличие в судовом топливе соединений Na объясняется обводнением топлива морской водой. При использовании ВМЭ соединения Na и хлориды добавляются с водой эмульсии. Поэтому минералогический состав (качество) воды, используемой для приготовления ВМЭ, внесет изменение в содержания указанных компонентов в отложениях золы ВМЭ и должен повлиять на интенсивность коррозии.

Характер развития процесса коррозии существенно зависит от времени воздействия агрессивных компонентов золы топлив. Поэтому для выяснения механизма ВТК, при анализе результатов исследований скорости ВТК, величина которой зависит от влияния различных факторов, большое значение имеет изучение кинетики развития интенсивности ВТК. Нахождение регрессионных уравнений кинетики ВТК позволяет прогнозировать развитие ВТК на любое время воздействия газов и приводить данные, полученные разными авторами при различных длительностях опытов, к одинаковому времени, что обеспечивает достоверность оценки результатов своих исследований и дает возможность осуществлять сравнения с этими данными.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

В публикациях отсутствуют статистические данные о влиянии содержания хлоридов в золе при сжигании жидкого топлива и ВМЭ на скорость коррозионных процессов. В [2, 3, 4, 5] представлены данные о кинетике ВТК при сжигании сернистых жидких топлив, содержащих натрийванадаты, концентрация которых определяет скорость ВТК, но хлор в золе мазута отсутствовал. При сжигании других сортов топлив ускорителями ВТК сталей являются, кроме

хлора, легкоплавкие комплексные сульфаты и пиро-сульфаты щелочных металлов.

При этом следует учитывать, что при сжигании жидких топлив натрийванадаты начинают конденсироваться при температурах стенки $t_{ст}$ в диапазоне 450...650 °С, а хлориды при $t_{ст}$ в пределах 400...500 °С в зависимости от их парциального давления в потоке газов. Учитывая такую селективность конденсации компонентов золы и аддитивность их влияния на итоговую скорость ВТК [2, 3, 4, 5], при исследованиях влияния содержания хлоридов в ВМЭ при разном качестве воды на скорость ВТК необходимо сравнить скорости ВТК при сжигании различных видов топлив, не содержащих и содержащих хлор, в зависимости от температуры металла и времени воздействия газов определенного состава.

В публикациях представлены основные характеристики кинетики ВТК полученные при условиях сжигания сланцев [3] и твердых бытовых отходов и биомассы (ТБО) [1], которые показывают, что при сжигании хлорсодержащих топлив необходимо учитывать кинетику превращений хлоридов в сульфаты. Результаты исследований показывают, что при наличии в топливах хлора в золе около 0,4...0,65% в первоначальных отложениях накапливается до 20...23% Cl . Затем под воздействием SO_2 и SO_3 , находящихся в дымовых газах при сжигании сернистых топлив, происходит быстрое превращение хлоридов в сульфаты (в течение 3...5 часов содержание Cl в первоначальных отложениях снижается до ~3%). Поэтому в этот период времени под воздействием хлора скорость ВТК высокая, а затем при появлении и накоплении сульфатов существенно снижается. По данным [3] при температуре стенки $t_{ст}$ в пределах 545...580 °С содержание Cl в течение ~2500 часов снижается до значения около 0,2%, а при $t_{ст}$ выше 620...650 °С снижение содержания Cl до ~0,1% происходит в течение ~1000 часов.

Скорость изменения содержания хлора и сульфатов в отложениях зависит от их состояния (в плотных отложениях процесс идет быстрее [3]).

По мнению [3] сложный характер кинетики коррозии сталей под влиянием золы сланцев связан не только с изменением содержания хлора в оксидной пленке на поверхности сталей, но и с его улетучиванием при высоких температурах под влиянием водяного пара, что подтверждается результатами исследований ВТК при сжигании более влажных ТБО [1]. При сжигании ВМЭ с увеличением ее водосодержания концентрация водяных паров в дымовых газах повышается и поэтому следует ожидать усиление влияния Cl на ВТК.

Кроме того, результаты исследований ВТК [3] показывают, что на первоначальной стадии продолжительностью 5...10 ч коррозия развивается с большой скоростью даже при относительно низких

содержаниях NaCl в смеси. С увеличением содержания NaCl более 1,0% наблюдается увеличение скорости ВТК. При полном переходе хлоридов в сульфаты скорость коррозии существенно снижается и находится на уровне влияния 0,1% Cl и практически равна скорости коррозии чистой поверхности в потоке газов. По мнению [3] такое влияние оксидов серы подтверждается результатами исследований, практическими наблюдениями за характером коррозии поверхностей нагрева котлов при сжигании хлорсодержащих топлив (видимо, независимо от их вида). Этот вывод подтверждается данными при сжигании ТБО с серой [1, 3].

Реакция между железом и хлоридами возможна лишь при участии кислорода [3] (т.е. зависит от избытка воздуха α , при котором осуществляется сжигание топлива) либо других окислителей (а значит и под влиянием оксидов в виде V_2O_5). Поэтому в области появления расплава натрийванадатов, которые наблюдаются в отложениях при сжигании жидкого топлива, при $t_{ст} = 500 \dots 650$ °С скорость ВТК под влиянием хлора в шлаке должна происходить активнее, чем под влиянием только натрийванадатов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ — исследование кинетики высокотемпературной коррозии (ВТК) различных сталей с учетом воздействия факторов, определяющих интенсивность коррозионных процессов при наличии хлора в золе различных топлив (в том числе и ВМЭ).

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Исследования влияния компонентов минеральной части ВМЭ на кинетику ВТК были проведены для двух марок сталей: стали 20 и X18Н10Т. Выбор этих марок сталей обусловлен тем, что по статистическим данным [1, 2, 3, 4, 5] сталь 20 является наименее стойкой, а сталь X18Н10Т (12Х18Н12Т) наиболее стойкой

к воздействию факторов, определяющих скорость ВТК. Другие марки сталей по коррозионной стойкости по отношению к ВТК занимают промежуточное положение. Исследования были проведены на экспериментальной установке, в топке которой сжигались мазут М40 и ВМЭ на его основе при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,5$. Водосодержание ВМЭ составляло 30%. Для приготовления ВМЭ использовалась водопроводная вода с солесодержанием 1482 мг/л и дистиллят с солесодержанием 50 мг/л. Длительность опытов составляла до 100 часов.

Так как длительность проведенных экспериментальных исследований относительно мала, то для оценки достоверности полученных результатов и их сравнения была проведена обработка данных [3], где приведены в виде графиков и формул значения скоростей ВТК стали 20 и 12Х18Н12Т под первоначальными отложениями также при кратковременном (до 120 часов) воздействии газов при сжигании сланцев с содержанием хлора 0,48% при $\alpha = 1,25 \dots 1,35$ (значения температур газов и стенки сталей представлены на рис. 1). Результаты обработки позволили сопоставить эти данные с результатами проведенных исследований при сжигании при $\alpha = 1,5$ мазута и ВМЭ на основе мазута с водосодержанием $W^* = 30\%$ при применении водопроводной воды и дистиллята. По этим данным построены зависимости скоростей коррозии сталей 12Х18Н12Т, X18Н10Т и стали 20 от времени воздействия потоков газов (рис. 1) и получены регрессионные уравнения, которые позволяют прогнозировать развитие ВТК на более длительное время.

В связи с применением разных марок сталей необходимо отметить, что по данным [1] под воздействием потока газов при сжигании хлорсодержащих ТБО (в газах $C_{HCl} = 250$ мг/м³) скорости коррозии

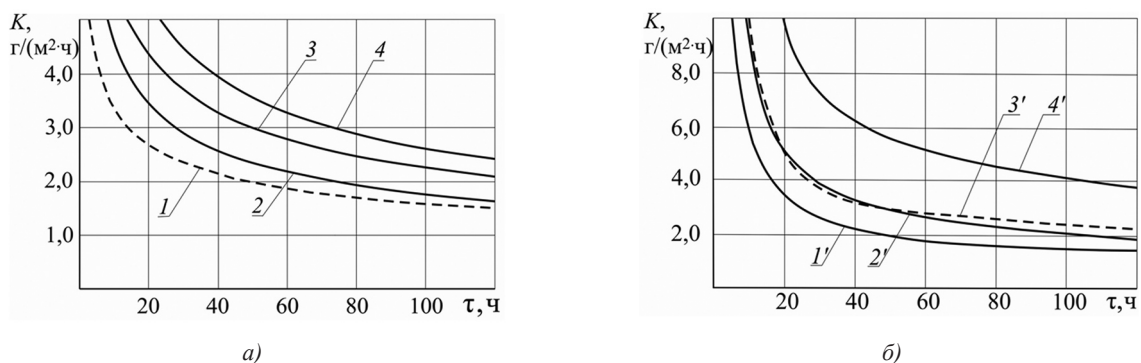


Рис. 1. Скорость коррозии сталей при сжигании:

а) сталей 12Х18Н12Т и X18Н10Т, для сланцев $\vartheta_r = 720 \dots 800$ °С, $\alpha = 1,25 \dots 1,35$; $t_{ст\ 12Х18Н12Т} = 608$ °С; для мазута и ВМЭ — $\vartheta_r = 800$ °С, $\alpha = 1,5$; $t_{ст\ X18H10T} = 610$ °С; 1 — $K_{ст} = 15,275 \cdot 0,4625 \cdot \tau^{-0,3255}$, $R^2 = 0,9961$ [1]; 2 — $K_{ВМЭ(М40+Д)} = 20,275 \cdot 0,5855 \cdot \tau^{-0,4155}$, $R^2 = 0,9979$; 3 — $K_{М40} = 24,3901 \cdot 0,5927 \cdot \tau^{-0,4138}$, $R^2 = 0,9976$; 4 — $K_{ВМЭ(М40+ВВ)} = 37,2136 \cdot 0,5542 \cdot \tau^{-0,4498}$, $R^2 = 0,9982$;
 б) стали 20, для сланцев $\vartheta_r = 800$ °С, $\alpha = 1,25 \dots 1,35$; $t_{стали\ 20} = 500$ °С; для мазута и ВМЭ — $\vartheta_r = 1000$ °С, $\alpha = 1,5$; $t_{стали\ 20} = 500$ °С; 1' — $K_{ВМЭ(М40+Д)} = 19,0412 \cdot 0,57 \cdot \tau^{-0,4300}$, $R^2 = 0,9961$; 2' — $K_{М40} = 23,3001 \cdot 0,5907 \cdot \tau^{-0,4093}$, $R^2 = 0,9962$; 3' — $K_{ст} = 22,6595 \cdot \exp(-0,1259 \cdot \tau) + 3,4878 \cdot \exp(-0,0042 \cdot \tau)$, $R^2 = 0,9626$ [3]; 4' — $K_{ВМЭ(М40+ВВ)} = 39,5036 \cdot 0,6142 \cdot \tau^{-0,3858}$, $R^2 = 0,9962$

сталей 12X18H12T и X18H10T, которая использована в наших экспериментах, практически одинаковы (0,056 и 0,06 мм/год соответственно).

Сравнение результатов экспериментальных исследований с данными [1] при сжигании сланцев (кривая 1) показывают, что скорость ВТК стали X18H10T (рис. 1, а) при сжигании мазута, зависящая от содержания в золе натрийванадатов (кривая 3) выше в 1,36 раза скорости ВТК при сжигании сланцев зависящей от содержания хлора (около 0,48%), при практически одинаковых t_{cr} . Скорости ВТК при сжигании ВМЭ с водосодержанием $W^r = 30\%$ (водотопливное отношение $\sim 42\%$), приготовленной с использованием дистиллята с солесодержанием 50,0 мг/л (обозначение ВМЭ (M40+Д)) (кривая 2) и при сжигании сланцев (кривая 1) практически совпадают (расхождение около 6,0% при точности коррозионных исследований $\sim 10\%$). При сжигании ВМЭ, приготовленной с использованием водопроводной воды с солесодержанием 1482 мг/л (обозначение ВМЭ (M40 + ВВ)) скорость ВТК под воздействием золы, содержащей натрийванадаты и хлор (кривая 4) выше скорости ВТК при сжигании сланцев, содержащих хлор, в 1,52 раза. Следовательно, наличие в золе топлив смеси натрийванадатов и хлора приводит к увеличению скорости ВТК. Эти данные получены только при одной температуре стенки ($t_{\text{cr}} = 610^\circ\text{C}$). Поэтому для обеспечения достоверности выводов о скорости ВТК при сжигании ВМЭ с различным содержанием хлора в воде необходимо проведение экспериментальных исследований при разных температурах стенки в диапазоне 400...700 °С.

Исследования кинетики ВТК стали 20 (рис. 1, б) показали, что при сжигании сланцев (кривая 1') и мазута М40 (кривая 3') скорости ВТК практически совпадают. При сжигании ВМЭ (М 40+Д) (кривая 2') скорость коррозии ниже скорости ВТК при сжигании мазута и сланцев. Скорость ВТК при сжигании ВМЭ (М 40 + ВВ) (кривая 4') существенно выше.

Чтобы оценить влияние разной концентрации хлора в золе топлив на интенсивность ВТК под влиянием потока дымовых газов, необходимо сравнивать интенсивности не по убыли металла, а по скорости ВТК. Поэтому по данным (рис. 2.7, [3]) были сначала построены зависимости убыли массы металла вследствие ВТК ΔG (г/м²) от времени воздействия хлоридов (рис. 2, а). По этим данным были получены регрессионные уравнения убыли металла ΔG , а после их дифференцирования — скорости коррозии K (г/м² · ч) (рис. 2, б), что позволяет оценить и сравнить значения скоростей ВТК и время стабилизации коррозии под влиянием Cl.

Анализ результатов исследований показывает, что при содержании хлоридов на уровне 0,1% Cl и при 100% сульфатов, при воздействии воздуха и при воздействии только газов на чистую поверхность скоро-

сти ВТК практически одинаковы. В течение 100 часов опытов при наличии 1,0% Cl убыль металла ΔG вследствие ВТК увеличивается от 0,75 г/м² до 2,0 г/м², а при росте содержания Cl до 2% NaCl с Na₂SO₄ ΔG возрастает до 6,0 г/м². Следовательно, содержание хлора в отложениях не должно превышать 1,0% (рис. 2, а).

При содержании хлора до 1,0% стабилизация скорости коррозии происходит после 40...60 часов воздействия потока газов. При содержании хлора 2,0% стабилизация скорости ВТК наблюдается после 100 часов (рис. 2, б).

Добавки в расплавы натрийванадатов серы и ионов хлора уменьшают коррозионную стойкость сплавов. По данным [4] в расплаве Na₂SO₄ · 6V₂O₅ с 1,0% NaCl вблизи поверхности металла образовался сложный оксид, состоящий из слоя оксидов никеля с соединениями серы, что приводит к межкристаллитной сульфатизации. Таким образом, ионы хлора вследствие реакций с участием SO₂ ускоряют процесс растворения железа, никеля и хрома [4]. Следовательно, прибавка хлора к натрийванадатам золы мазута приводит к усилению ВТК.

По мнению [4] роль соединений щелочных металлов в процессах загрязнения и коррозии усиливается с увеличением в топливе хлора. Критическим считается содержание Cl в топливе 0,5...0,6%. Кроме того, по данным [3] при увеличении содержания хлора выше 0,6% наблюдается существенный рост отложений. Поэтому, на основании вышеизложенного можно рекомендовать содержание Cl в топливах до 0,6%.

В [3] представлены отдельно зависимости кинетики ВТК стали 12X18H12T при сжигании сланцев (с содержанием в золе хлора 0,48%) и при сжигании мазута с содержанием серы 2,74%, со средней зольностью 0,049% (содержание V₂O₅ = 0,019% и Na₂O = 0,10% при α выше 1,1). С целью сравнения интенсивности ВТК при одинаковых температурах поверхности металла и газов для рассматриваемых марок в работе сталей эти зависимости были совмещены с учетом корректировки данных по глубине коррозии от температур стенки t_{cr} и газов ϑ_r с помощью номограммы [3]. Анализ данных показывает, что при температурах газов 1000 °С и стенки $t_{\text{cr}} = 620^\circ\text{C}$ скорость коррозии при сжигании мазута выше скорости коррозии при сжигании сланцев под рыхлыми и плотными отложениями, что подтверждает корректность сравнения полученных экспериментальных данных (рис. 1). Но при температурах газов 1100 °С, 950 °С, 800 °С скорости коррозии под влиянием рыхлых отложений золы сланцев выше скорости коррозии под влиянием золы мазута и их значения ниже скорости ВТК при $\vartheta_r = 1000^\circ\text{C}$. Следовательно, в зависимости от условий (температур стенки и газов) соотношения между скоростями коррозии при сжигании мазута и хлорсодержащих сланцев могут быть разными. По-

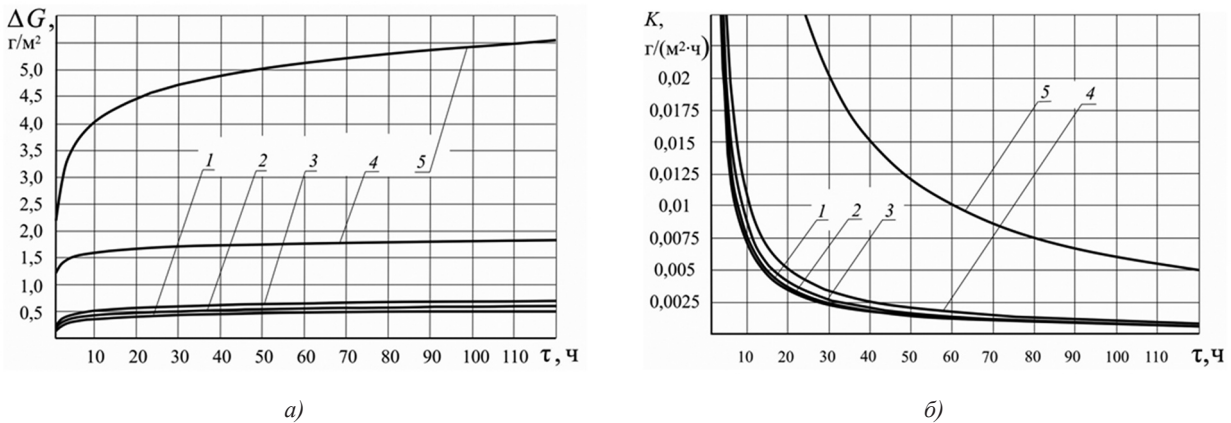


Рис. 2. Убыль металла ΔG (а) и скорость коррозии K (б) стали 12X18H12T:

а) 1 — $\Delta G_{\text{члп}} = 0,2236 + 0,0651 \cdot \ln(\tau - 0,8237)$, $R^2 = 0,9711$; 2 — $\Delta G_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,2844 + 0,0687 \cdot \ln(\tau - 0,8730)$, $R^2 = 0,9742$; 3 — $\Delta G_{0,1\% \text{ Cl}} = 0,3425 + 0,0769 \cdot \ln(\tau - 0,8967)$, $R^2 = 0,9756$; 4 — $\Delta G_{1,0\% \text{ Cl}} = 1,3784 + 0,0947 \cdot \ln(\tau - 0,9937)$, $R^2 = 0,9619$; 5 — $\Delta G_{2,0\% \text{ Cl}} = 2,7143 + 0,5896 \cdot \ln(\tau - 0,7783)$, $R^2 = 0,9712$;

б) 1 — $K_{\text{члп}} = 0,0651 \cdot 1/(\tau - 0,8237)$ — чистая поверхность; 2 — $K_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,0687 \cdot 1/(\tau - 0,8730)$ — в отложениях на поверхности 100% Na_2SO_4 ; 3 — $K_{0,1\% \text{ Cl}} = 0,0769 \cdot 1/(\tau - 0,8967)$ — в отложениях на поверхности 0,1% Cl; 4 — $K_{1,0\% \text{ Cl}} = 0,0947 \cdot 1/(\tau - 0,9937)$ — в отложениях на поверхности 1,0% Cl; 5 — $K_{2,0\% \text{ Cl}} = 0,5896 \cdot 1/(\tau - 0,7783)$ — в отложениях на поверхности 2,0% Cl

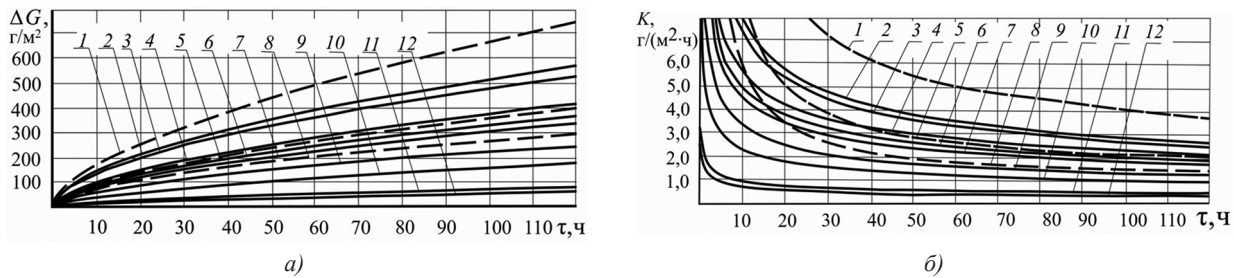


Рис. 3. Кинетика ВТК аустенитных сталей:

а) убыль металла поверхности нагрева:

$\Delta G_{\text{ВМЭ (M40 + BB)}} = 39,5036 \cdot \tau^{0,6142}$ — ВМЭ (M40 + BB), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9962$; $\Delta G_{\text{М}} = 40,8036 \cdot \tau^{0,5492}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 620 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9988$; $\Delta G_{\text{ВМЭ (M40 + BB)}} = 37,2136 \cdot \tau^{0,5542}$ — ВМЭ (M40 + BB), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9982$; $\Delta G_{\text{M40}} = 24,3901 \cdot \tau^{0,5927}$ — мазут M40, эксперимент ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9976$; $\Delta G_{\text{M40}} = 23,3001 \cdot \tau^{0,5907}$ — мазут M40, эксперимент ($t_{\text{ст}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9962$; $\Delta G_{\text{М}} = 22,0200 \cdot \tau^{0,5855}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9988$; $\Delta G_{\text{ВМЭ (M40 + Д)}} = 20,275 \cdot \tau^{0,5855}$ — ВМЭ (M40 + Д), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9979$; $\Delta G_{\text{ВМЭ (M40 + Д)}} = 19,0412 \cdot \tau^{0,5700}$ — ВМЭ (M40 + Д), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9961$; $\Delta G_{\text{СЛП}} = 15,7171 \cdot \tau^{0,5710}$ — сланцы, отложения рыхлые ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9997$; $\Delta G_{\text{М}} = 8,2759 \cdot \tau^{0,6331}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 620 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9991$; $\Delta G_{\text{СЛП}} = 3,0524 \cdot \tau^{0,6630}$ — сланцы, отложения плотные ($t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9982$; $\Delta G_{\text{М}} = 2,1200 \cdot \tau^{0,6715}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), $R^2 = 0,9975$; 1, 5, 8 — сталь 20; 2, 6, 9...12 — сталь 12X18H12T [3]; 3, 4, 7 — сталь X18H10T;

б) скорость коррозии металла:

$K_{\text{ВМЭ (M40 + BB)}} = 39,5036 \cdot 0,6142 \cdot \tau^{-0,3858}$ — ВМЭ (M40 + BB), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{М}} = 40,8036 \cdot 0,5492 \times \tau^{-0,4508}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 620 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{ВМЭ (M40 + BB)}} = 37,2136 \cdot 0,5542 \cdot \tau^{-0,4498}$ — ВМЭ (M40 + BB), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{M40}} = 24,3901 \cdot 0,5927 \cdot \tau^{-0,4138}$ — мазут M40, эксперимент ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{M40}} = 23,3001 \cdot 0,5907 \cdot \tau^{-0,4093}$ — мазут M40, эксперимент ($t_{\text{ст}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{М}} = 22,0200 \cdot 0,5855 \cdot \tau^{-0,4145}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{ВМЭ (M40 + Д)}} = 20,2750 \cdot 0,5855 \cdot \tau^{-0,4155}$ — ВМЭ (M40 + Д), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{ВМЭ (M40 + Д)}} = 19,0412 \cdot 0,57 \cdot \tau^{-0,4300}$ — ВМЭ (M40 + Д), эксперимент ($t_{\text{ст}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{СЛП}} = 15,7171 \cdot 0,5710 \cdot \tau^{-0,4185}$ — сланцы, отложения рыхлые ($t_{\text{ст}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{М}} = 8,2759 \cdot 0,6331 \cdot \tau^{-0,3669}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 620 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{СЛП}} = 3,0524 \cdot 0,6630 \cdot \tau^{-0,3370}$ — сланцы, отложения плотные ($t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$); $K_{\text{М}} = 2,1200 \cdot 0,6715 \cdot \tau^{-0,3285}$ — мазут ($t_{\text{ст}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{г}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$); 1, 5, 8 — сталь 20; 2, 6, 9...12 — сталь 12X18H12T [3]; 3, 4, 7 — сталь X18H10T

этому при сжигании мазута с добавкой хлора следует ожидать увеличение скорости ВТК.

На основании литературных данных [2, 3, 4] и результатов проведенных экспериментальных исследований для исследуемых марок сталей были построены зависимости убыли металла $\Delta G = f(\tau)$ при разных температурах стенки $t_{ст}$ и газов ϑ_r (рис. 3,а), а также зависимости скорости коррозии (рис. 3,б), полученные в результате дифференцирования регрессионных уравнений зависимостей $\Delta G = f(\tau)$.

Сравнение полученных данных показывает, что для сталей 12Х18Н12Т и Х18Н10Т при $\vartheta_r = 1000$ °С и $t_{ст} = 620$ °С скорость коррозии максимальна. Для стали 20 при $\vartheta_r = 1000$ °С и $t_{ст} = 500$ °С скорость коррозии еще выше. С понижением температуры стенки скорость ВТК обеих марок сталей снижается, что говорит о влиянии величины $t_{ст}$ на скорость ВТК.

ВЫВОДЫ. Проведенные экспериментальные исследования, анализ результатов и сопоставление с данными других авторов позволяют сделать следующие выводы.

1. Полученные экспериментальные данные по скорости ВТК стали 20 и Х18Н12Т при сжигании мазута М40 практически совпадают с опубликованными статистическими данными. Следовательно, экспериментальные исследования длительностью до

100 часов позволяют получать достоверные данные по скорости коррозии.

2. Исследования кинетики ВТК при совместном воздействии хлоридов и натрийванадатов показали, что при увеличении солесодержания воды, используемой для приготовления ВМЭ, от 50 до 1482 мг/л скорость ВТК возрастает: для стали 20 в 2,65 раза, а для стали Х18Н12Т — в 1,6 раза. Следовательно, физико-химические свойства золы топлива и загрязнений (шлака) на поверхности металла являются определяющими факторами в процессах интенсификации ВТК.

3. Полученные уравнения кинетики ВТК предоставляют возможность прогнозировать скорость коррозии на более длительное время, например - 1000 часов, при котором необходимо оценивать допустимое значение скорости ВТК.

Для обеспечения достоверности выводов о скорости ВТК при сжигании ВМЭ с различным содержанием хлора при использовании воды разного качества и для определения допустимого солесодержания воды и ВМЭ необходимо проведение экспериментальных исследований ВТК при разных температурах стенки в диапазоне 400...700 °С (при сжигании мазута и ВМЭ с разным солесодержанием при разных избытках воздуха α).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Внуков, А. К. Надежность и экономичность котлов для газа и мазута [Текст] / А. К. Внуков. — М. — Л. : Энергия, 1966. — 368 с.
- [2] Геллер, З. И. Мазут как топливо [Текст] / З. И. Геллер. — М. : Недра, 1965. — 495 с.
- [3] Зеликов, Е. Н. Загрязнение и коррозия пароперегревателей котлов на ТЭС, сжигающих твердые бытовые отходы и биомассу [Текст] / Е. Н. Зеликов, Г. А. Рябов, Э. П. Дик и др. // Теплоэнергетика. — 2008. — № 11. — С. 73–77.
- [4] Магадеев, В. Ш. Коррозия газового тракта котельных установок [Текст] / В. Ш. Магадеев. — М. : Энергоиздат, 1986. — 272 с.
- [5] Отс, А. А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов [Текст] / А. А. Отс. — М. : Энергоатомиздат, 1987. — 272 с.

© О. М. Філіпшук

Надійшла до редколегії 18.07.2016

Статтю рекомендує до друку член редколегії ЗНП НУК д-р техн. наук, проф. О. М. Дубовий