

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ ПРИ СЖИГАНИИ ВОДОМАЗУТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Филипчук А. Н., *ст. преподаватель кафедры автоматики и электрооборудования Национального университета кораблестроения имени адмирала С. О. Макарова (Херсонский филиал), E-mail: filipschuk5@gmail.com;*

Получение на основе экспериментальных исследований количественных данных о влиянии минеральной части топлива и воды водомазутной эмульсии (ВМЭ), температуры поверхности металла $t_{ст}$ и избытка воздуха α при горении на интенсивность высокотемпературную коррозию (ВТК) и определение допустимого уровня солесодержания ВМЭ.

Исследование интенсивности ВТК проведено на экспериментальной установке при сжигании ВМЭ с водосодержанием $W^ = 30\%$ на основе мазута М40 при избытке воздуха $\alpha = 1,5$. Подготовка эмульсии осуществлялась с использованием водопроводной воды с солесодержанием 1482 мг/л (после хлорирования), что определило солесодержание ВМЭ на уровне 490 мг/л, и дистиллята, с солесодержанием 50 мг/л, что определило солесодержание ВМЭ равное 16,9 мг/л. Представлены результаты экспериментальных и аналитических исследований высокотемпературной коррозии сталей 20 и X18H10T при сжигании водомазутной эмульсии при избытках воздуха до 3,0. Показано, что при использовании ВМЭ с солесодержанием до 180 мг/л скорость высокотемпературной коррозии стали 20 и X18H10T ниже допустимого значения 0,25 мм/год.*

Проведенные экспериментальные исследования, анализ их результатов и сопоставление с данными других авторов позволили сформулировать следующие выводы: прибавка хлоридов с водой (выше определенной концентрации) к натрийванадатам мазута при использовании ВМЭ приводит к интенсификации ВТК; при температурах стенки, при которых наблюдается расплавление загрязнений, с увеличением содержания хлора, принесенного с водой ВМЭ, скорость ВТК при солесодержании ВМЭ на уровне 490 мг/л существенно выше по сравнению с режимом сжигания мазута и особенно ВМЭ с солесодержанием 16,9 мг/л.

Ключевые слова: *высокотемпературная коррозия, кинетика, натрийванадаты, хлор, мазут, водомазутная эмульсия, солесодержание.*

Постановка проблемы. В современной энергетике, в связи с необходимостью использования все более тяжелых низкокачественных топлив (со сложным составом минеральной части вследствие более глубокой переработки нефти) актуальными становятся проблемы коррозии и загрязнения поверхностей нагрева паровых котлов, элементов ДВС и ГТД под воздействием потока продуктов сгорания.

При температурах поверхности металла $t_{ст}$ выше 400 °С под расплавом загрязнений, состоящих из отложений золы топлива и продуктов коррозии, наблюдается интенсивная электрохимическая коррозия – высокотемпературная коррозия (ВТК). В пределах $t_{ст}$ от 130 до 400 °С под слоем сухих сыпучих отложений проходит газовая коррозия с низкой интенсивностью.

Ускорителями ВТК сталей являются легкоплавкие комплексные сульфаты и пиросульфаты щелочных металлов, натрийванадаты жидкого топлива. Соединения хлора также являются весьма активными ускорителями коррозии. Поэтому при использовании водомазутных эмульсий (ВМЭ) минералогический состав воды, используемой для их приготовления, внесет изменение в содержания указанных компонентов в отложениях золы топлива и при определенных условиях повлияет на интенсивность коррозии.

Решение задачи снижения интенсивности ВТК определяет ресурс работы металла, режим эксплуатации, а также технико-экономические показатели котлов, ДВС и СЭУ в целом. Однако проблемам интенсивности ВТК при сжигании ВМЭ на основе сернистых мазутов не уделено достаточно внимания. Опубликовано небольшое количество работ, где представлена только качественная оценка интенсивности этих процессов: увеличивается период между очистками и ремонтами, визуальные наблюдения указывают на снижение скорости коррозии и загрязнения. Причем, при рассмотрении этих проблем интенсивность ВТК не связывается с такой важной характеристикой, как физико-химические свойства минеральной части топлива и воды, применяемой для

приготовления ВМЭ, что важно, т.к. прибавка к минеральной части жидкого топлива (внутренняя составляющая) внешней составляющей (минеральной части воды) может повлиять на механизм и скорость ВТК.

Анализ последних исследований и публикаций. Анализ статистических данных о влиянии физико-химических характеристик золовых отложений на поверхностях нагрева в котлах и ДВС при сжигании мазута и других топлив на интенсивность ВТК, обобщенных в [1, 2, 4, 5], показывает, что следует рассматривать два отдельно действующих механизма высокотемпературной коррозии металла элементов СЭУ: ванадиевый (под влиянием соединений ванадия и натрия) и сульфатный (под влиянием хлоридов, SO_2 , O_2 и появляющихся затем сульфатов), который по мнению [1, 2] имеет более существенное значение, чем первый и должен повлиять и на ванадиевый механизм ВТК.

При сжигании орэмульсии (ВМЭ с $W^r=30\%$) [3] спекшиеся на пароперегревателе отложения превратились в порошок, легко смываемый водой. Применение ВМЭ по технологии с «тяжелой» кавитацией (при кавитационном числе на уровне 0,2) [3] за 2 недели позволило очистить верхние трубы конвективного пароперегревателя до металлического блеска, видимо, под воздействием звукового поля вследствие микровзрывов ВМЭ и изменения состояния слоя загрязнений.

Ускоренная коррозия определяется наличием легкоплавких жидких ванадатов, которые являются эффективными растворителями защитной оксидной пленки и диффузионными носителями кислорода [2]. По мнению [4,5] под воздействием V_2O_5 освобождается высокоактивный атомарный кислород, концентрация которого определяет скорость коррозии. В дальнейшем скорость ВТК зависит от растворения оксидов железа, хрома, молибдена и др. в жидкой фазе ванадатов натрия либо V_2O_5 , а при наличии Cl в топливе от участия образующихся сульфатов в расплаве под влиянием SO_2 .

По мнению [1] даже небольшое количество щелочных хлоридов в смеси с сульфатами значительно повышает интенсивность ВТК стали: при содержании в коррозионной смеси более 5 % хлоридов процесс коррозии протекает не по параболическому закону, а приближается к линейной зависимости, что указывает на малые защитные свойства у образовавшихся в таких условиях оксидных пленок (особенно при коррозии аустенитных сталей). При содержании Cl до 1 % скорость ВТК практически не меняется по сравнению с чистой поверхностью и только при 2 % хлора скорость ВТК увеличивается по кинетическому режиму.

Цель работы. Получение количественных данных о влиянии солесодержания воды ВМЭ, температуры поверхности металла $t_{ст}$ и избытка воздуха α при сжигании мазута и ВМЭ на интенсивность ВТК и определение допустимого уровня солесодержания водомазутных эмульсий.

Изложение основного материала исследований. Сравнение интенсивности коррозии при сжигании мазута и ВМЭ, приготовленной с использованием воды с различным составом минеральной части, возможно, только путем проведения экспериментальных исследований.

При планировании экспериментальных исследований, с целью уменьшения серии опытов, перед сборкой образцов труб прежде всего поддерживались постоянными: температура газов на уровне $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, при которой по литературным данным [1, 2, 4, 5] наблюдается максимальная скорость ВТК, и скорость потока газов на уровне 8 м/с. При обеспечении постоянства этих факторов корректно и легче оценить влияние на скорость ВТК температуры поверхности металла труб $t_{ст}$ и коэффициента избытка воздуха α при горении топлив. При исследованиях влияния роста $t_{ст}$ на скорость ВТК для получения зависимостей $K = f(t_{ст})$ для конкретных марок сталей при сжигании каждого вида топлив поддерживалась постоянная величина коэффициента избытка воздуха α . Так, при оценке достоверности проведенных экспериментальных исследований необходимо сравнение с литературными данными по скорости ВТК, полученными при разных значениях α , то

должны быть построены и зависимости скорости ВТК от α ($K = f(\alpha)$) при определенных $t_{ст}$.

Нахождение регрессионных уравнений по результатам исследований при принятых математической и химико-физической моделях рассматриваемых процессов интенсивности ВТК, позволяет осуществлять оценку уровня скорости ВТК при любых значениях α . Представляет интерес оценка скорости ВТК при значении α на уровне до 3,0, которые имеют место при сжигании жидких топлив в ДВС и ГТД.

Для выполнения поставленных целей экспериментальных исследований по оценке влияния качества воды (ее солесодержания), используемой на подготовку ВМЭ (прежде всего по содержанию хлоридов в воде), на интенсивность коррозии необходимо проведение сравнительных исследований скорости ВТК при сжигании стандартных мазутов ($W^f = 2,0 \%$) и ВМЭ ($W^f = 30 \%$), приготовленной с водой разного качества (разного солесодержания) на основе этих мазутов.

Выбор значения водосодержания W^f ВМЭ на уровне 30% обусловлен тем, что при сжигании ВМЭ с таким W^f при $\alpha = 1,5$ наблюдается минимальный уровень низкотемпературной коррозии при $t_{ст}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [6, 7, 8] и поэтому является актуальной оценка скорости ВТК при тех же условиях. Кроме того, опубликованы данные эксплуатации котлов при сжигании ВМЭ при такой же величине W^f и α на уровне 1,35 [9, 10], что позволит достоверно оценить полученные экспериментальные данные при принятой методике исследований.

Продолжительность опытов $\tau = 100$ часов, что обеспечивает требуемую при исследованиях коррозионных процессов точность (на уровне 10 %). Оценку допустимого уровня скорости ВТК при разных условиях необходимо осуществлять при $\tau \approx 1000$ часов (среднестатистическое время между принудительными очистками поверхностей нагрева). Поэтому предварительно были проведены исследования кинетики ВТК, результаты которых для двух марок сталей (сталь 20 и X18H10T) при температурах стенки $t_{ст} 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (для стали 20) и $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (для стали X18H10T), в качестве примера приведены на рис. 1.

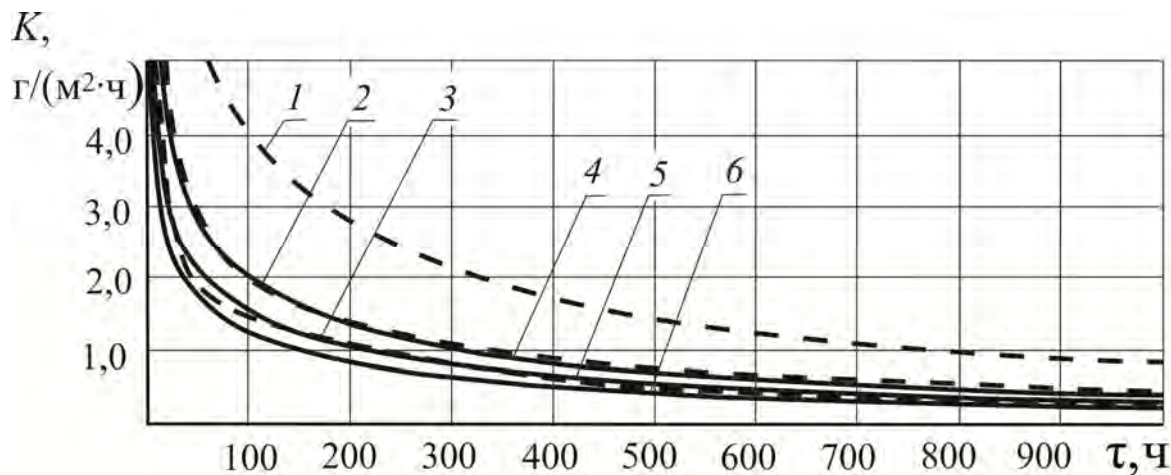


Рисунок 1 – Скорость коррозии сталей при сжигании мазута М40 и ВМЭ:

1, 2, 3 – стали 20, $\vartheta_{г} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,5$; $t_{ст.стали 20} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$; 4, 5, 6 – стали X18H10T, $\vartheta_{г} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,5$; $t_{ст. X18H10T} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$;

$$1 - K_{ВМЭ(М40+ВВ)} = (0,3534 + (-0,6399) \cdot \tau) / (1 + (-0,0994) \cdot \tau + (-0,0007) \cdot \tau^2);$$

$$2 - K_{М40} = (-22,2317 + (-0,9722) \cdot \tau) / (1 + (-0,4224) \cdot \tau + (-0,0019) \cdot \tau^2);$$

$$3 - K_{ВМЭ(М40+Д)} = (60,6922 + 0,3638 \cdot \tau + 0,0074 \cdot \tau^2) / (1 + 1,01328 \cdot \tau + (-0,0016) \cdot \tau^2 + (3,3507 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^3));$$

$$4 - K_{ВМЭ(М40+ВВ)} = (13,7232 + 0,6082 \cdot \tau + 0,0006 \cdot \tau^2) / (1 + 0,2356 \cdot \tau + 0,0014 \cdot \tau^2 + (1,6964 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^3));$$

$$5 - K_{М40} = (13,8043 + 1,3966 \cdot \tau) / (1 + 0,5496 \cdot \tau + 0,0044 \cdot \tau^2);$$

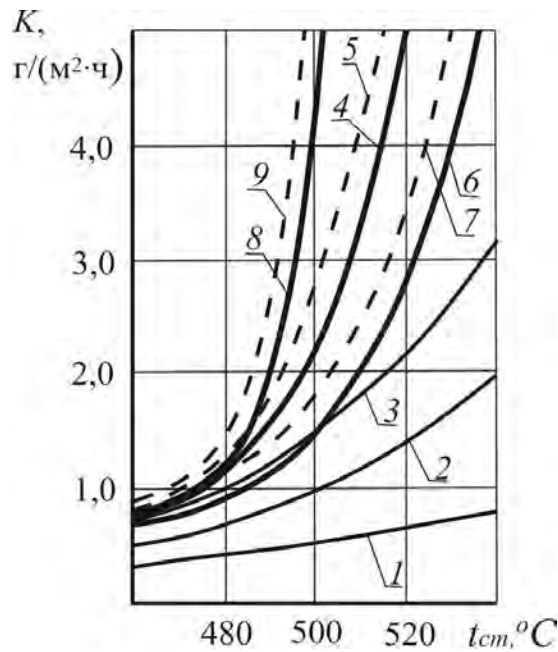
$$6 - K_{ВМЭ(М40+Д)} = (10,5604 + 0,9582 \cdot \tau) / (1 + 0,4809 \cdot \tau + 0,0037 \cdot \tau^2)$$

Полученные регрессионные уравнения кинетики ВТК позволяют прогнозировать развитие ее скорости на любое время и сравнивать с данными других авторов, полученными при разной продолжительности опытов. Выбор для коррозионных исследований указанных марок сталей обусловлен тем, что сталь 20 наименее коррозионнотойкая, а сталь X18H10T наиболее коррозионнотойкая из применяемых сталей [1, 2, 4, 5, 11, 14, 15]. Для количественной оценки влияния качества воды, для приготовления ВМЭ и определения допустимого значения солесодержания этой воды по уровню скорости ВТК при проведении экспериментальных исследований использовались водопроводная вода (солесодержание после хлорирования 1482 мг/л, жесткость 14,9 мг·экв/л, рН = 7,69) и дистиллят с солесодержанием 50 мг/л. При сжигании ВМЭ на основе мазута М40, при использовании водопроводной воды указанного качества (обозначение ВМЭ (М40+ВВ)) получено солесодержание ВМЭ на уровне $S = 490$ мг/л. При сжигании ВМЭ с использованием дистиллята (обозначение ВМЭ (М40+Д)) получено минимальное солесодержание $S = 16,8$ мг/л. По данным [10] при сжигании нефтяных остатков после мойки танков рекомендуется снижение в них солесодержания до 200 ... 250 мг/л, что обеспечивает отсутствие ванадиевой коррозии и низкотемпературной коррозии хвостовых поверхностей нагрева котлов, так как иначе (по мнению [10] и как показала эксплуатация танкеров) повышение содержания хлористых солей в мазутах и нефтяных остатках приводит к образованию на парообразующих поверхностях слоя солевых отложений.

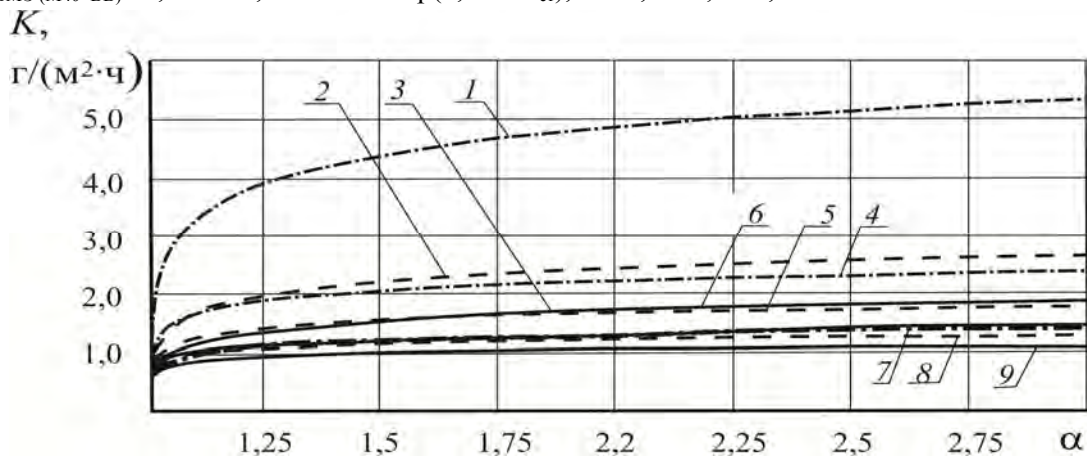
Поэтому принято осуществлять оценку уровня изменения скорости ВТК при сжигании ВМЭ по солесодержанию воды, применяемой для приготовления ВМЭ, и по солесодержанию самой ВМЭ.

На экспериментальной установке были проведены серии опытов при сжигании мазута М40 ($S^f = 1,8$ %; $A^f = 0,098$ %) при разных избытках воздуха α (1,01; 1,025; 1,05), а также водомазутных эмульсий ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д) с водосодержанием $W^f = 30$ % при $\alpha = 1,5$.

Высокотемпературная коррозия (ВТК) стали 20. По результатам экспериментальных исследований на рис. 2а представлены зависимости скорости ВТК этой стали от температуры наружной поверхности металла t_{ct} в диапазоне 400 ... 560 °С для мазута М40 при низких избытках воздуха α (1,01; 1,025; 1,05). Полученные экспериментальные зависимости $K = f(t_{ct})$ при этих значениях α предоставили возможность построить зависимости $K = f(\alpha)$ в диапазоне 1,01 ... 1,05 и получить регрессионные уравнения, описывающие эти зависимости при температурах t_{ct} в диапазоне 400 ... 520 °С (рис. 2б), по которым определялась скорость ВТК при значениях α до 1,2 (рис. 2б) (в наблюдаемые котлах 2, 4, 5, 14, 15]). Так как, при увеличении коэффициента избытка воздуха α от 1,01 до 1,05 наблюдается существенный рост скорости коррозии [1, 2, 5, 11], а затем имеет место стабилизация процесса, то чтобы получить уравнения развития интенсивности ВТК и оценить скорость ВТК при изменениях α до 3,0 (которые могут иметь место в ДВС, ГТД) в качестве контрольных точек использовались полученные экспериментальные данные по скорости ВТК стали 20 при $\alpha = 1,5$ при разных t_{ct} при сжигании М40, ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д). При построении зависимостей $K = f(\alpha)$ и нахождении их регрессионных уравнений при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д) при значениях α ниже и выше 1,5 принято, что соотношения скоростей ВТК при сжигании мазута М40 и двух сортов ВМЭ, полученные экспериментально при $\alpha = 1,5$, сохраняются и при других значениях α . На основании этих данных на рис. 2а построены расчетные зависимости $K = f(t_{ct})$ при сжигании мазута М40 при избытках воздуха $\alpha = 1,5$ и $\alpha = 3,0$. Необходимо отметить, что по промышленным экспериментальным данным [1, 2] зависимости скорости ВТК при сжигании мазутов, представленные на рис. 2а, идут круче, что объясняется переменными режимами работы промышленных и энергетических котлов.



- a): 1 – $K_{M40} = -0,1057 + 0,0053 \cdot \exp(0,0095 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9983$; ; $\alpha = 1,01$;
 2 – $K_{M40} = 0,0535 + 5,4962 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(0,0194 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9982$; $\alpha = 1,025$;
 3 – $K_{M40} = 0,0029 + 7,2645 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(0,0198 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9972$; $\alpha = 1,05$;
 4 – $K_{M40} = 0,4774 + 2,2277 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(0,0501 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9951$; $\alpha = 1,5$;
 5 – $K_{M40} = 0,7111 + 9,8467 / (1 + \exp(-(t_{cr} - 518,6718) / 13,5185))$, $R^2 = 0,9995$; $\alpha = 3,0$;
 6 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 0,5146 + 6,7661 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(0,0442 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9960$; $\alpha = 1,5$;
 7 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 0,6082 + 3,7967 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(0,0437 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9995$; $\alpha = 3,0$;
 8 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 0,7112 + 1,5488 \cdot 10^{-22} \cdot \exp(0,1030 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9997$; $\alpha = 1,5$;
 9 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 0,8223 + 2,5490 \cdot 10^{-24} \cdot \exp(0,1120 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9998$; $\alpha = 3,0$.



- б): 1 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 4,8473 + 0,6960 \cdot \ln(\alpha - 1,0061)$, $t_{cr} = 500$ °C;
 2 – $K_{M40} = 2,4334 + 0,3494 \cdot \ln(\alpha - 1,0061)$, $t_{cr} = 500$ °C;
 3 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 1,6888 + 0,2425 \cdot \ln(\alpha - 1,0061)$, $t_{cr} = 500$ °C;
 4 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 2,2142 + 0,2505 \cdot \ln(\alpha - 1,0084)$, $t_{cr} = 490$ °C;
 5 – $K_{M40} = 1,6636 + 0,1882 \cdot \ln(\alpha - 1,0084)$, $t_{cr} = 490$ °C;
 6 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 1,2894 + 0,1459 \cdot \ln(\alpha - 1,0084)$, $t_{cr} = 490$ °C;
 7 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 1,2866 + 0,1163 \cdot \ln(\alpha - 1,0094)$, $t_{cr} = 480$ °C;
 8 – $K_{M40} = 1,2059 + 0,1090 \cdot \ln(\alpha - 1,0094)$, $t_{cr} = 480$ °C;
 9 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 1,0324 + 0,0933 \cdot \ln(\alpha - 1,0094)$, $t_{cr} = 480$ °C.

Рисунок 2 – Зависимости скорости высокотемпературной коррозии стали 20: а) от температуры наружной поверхности металла t_{cr} ; б) от коэффициента избытка воздуха α

Кроме того, на рис. 2а представлены полученные экспериментальные зависимости скорости ВТК при сжигании ВМЭ с $W^r = 30\%$ на основе мазута М40, приготовленной при использовании водопроводной воды ВМЭ (М40+ВВ) и дистиллята ВМЭ (М40+Д) при $\alpha = 1,5$.

Сравнение зависимостей скоростей ВТК при сжигании мазута М40 ($W^r = 2,0\%$) и ВМЭ с $W^r = 30\%$ (ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д)) показывает, что при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) кривые зависимостей скоростей ВТК $K = f(t_{cr})$ идут круче по сравнению с зависимостями $K = f(t_{cr})$ при сжигании мазута М40 с тем же α , что объясняется большим содержанием хлоридов в ВМЭ. При сжигании ВМЭ (М40+Д) скорость ВТК ниже, чем при сжигании «сухого» мазута и ВМЭ (М40+ВВ).

Анализ зависимостей, представленных на рис. 2а, показывает, что зависимости скоростей ВТК необходимо сравнивать в трех зонах: 1) при температуре стенки до начала роста скоростей ВТК, когда отложения еще сухие (коррозия идет по химическому механизму процесса); 2) при t_{cr} , при которой начинается процесс размягчения отложений и химический процесс ВТК переходит в электрохимический; 3) при t_{cr} выше $484 \dots 500\text{ }^\circ\text{C}$, когда на поверхности металла наблюдаются расплавленные золотые отложения (имеет место чисто электрохимический процесс). Необходимо отметить, что при большом содержании хлоридов (при сжигании ВМЭ (М40+ВВ)) рост ВТК начинается раньше ($t_{cr} = 485\text{ }^\circ\text{C}$), а при использовании ВМЭ (М40+Д) при малом содержании хлоридов рост ВТК начинается при $t_{cr} \approx 495 \dots 500\text{ }^\circ\text{C}$.

В зоне температур t_{cr} от $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $470\text{ }^\circ\text{C}$ скорости ВТК стали 20 при сжигании М40 и ВМЭ практически одинаковые (медленно увеличиваются с ростом t_{cr}). Причем, скорость ВТК при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) при $\alpha = 1,5$ ниже скорости ВТК, при сжигании М40, при том же α (значения скоростей ВТК получены по экспериментальным данным и аналитическим расчетам по регрессионным уравнениям при α равным 1,01, 1,025, 1,05) (рис. 2б). Это объясняется влиянием меньшего размера частиц золы при сжигании ВМЭ вследствие микровзрывов капель ВМЭ, что приводит к снижению диффузионного процесса доставки окислителей к поверхности металла и пассивации металла под влиянием NaNO_3 [12,13].

В диапазоне температур t_{cr} от $480\text{ }^\circ\text{C}$ до $490 \dots 500\text{ }^\circ\text{C}$ (допустимое по условиям коррозии значение для стали 20) начинает меняться механизм коррозионного процесса (переход к электрохимическому механизму). При сжигании мазута М40 наблюдается медленный рост скорости ВТК, а при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) процесс ВТК осуществляется более интенсивно, что объясняется большим содержанием хлоридов и разрыхлением слоя отложений, вследствие улетучивания хлора. При использовании ВМЭ (М40+Д) рост скорости ВТК более медленный (в 2 раза ниже), чем при сжигании М40, что можно объяснить меньшим содержанием хлоридов и ингибирующим воздействием нитратов.

При $t_{cr} = 500\text{ }^\circ\text{C}$ скорость коррозии при сжигании ВМЭ (М40+ВВ), при $\tau = 100$ часов составляет $4,5\text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ (которое соответствует $0,8\text{ мм/год}$ при $\tau = 1000$ часов), что выше допустимой скорости коррозии. При сжигании мазута М40 скорость ВТК в 1,8 раза ниже и находится на уровне $2,5\text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ ($0,44\text{ мм/год}$ при $\tau = 1000$ часов). При сжигании ВМЭ (М40+Д) скорость ВТК равна $1,5\text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ ($0,23\text{ мм/год}$ при $\tau = 1000$ часов), что в 3 раза меньше по сравнению с ВТК при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) и в 1,7 раза ниже скорости ВТК при сжигании мазута М40 и ниже допустимого уровня скорости коррозии ($\sim 0,25\text{ мм/год}$) [1, 2, 4, 5].

Рассмотрение характера изменения зависимости $K = f(t_{cr})$ для этих 3-х режимов сжигания топлив при одинаковом $\alpha = 1,5$ показывает, что при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) с наибольшим содержанием хлоридов «крутой» подъем начинается при $t_{cr} = 480\text{ }^\circ\text{C}$, что объясняется более низкой температурой плавления хлорсодержащей золы и началом улетучивания хлора, что приводит к разрыхлению слоя загрязнения и уменьшению его защитных свойств. При этом необходимо отметить, что при сжигании сланцев с содержанием хлора $0,65\%$ [1] рост ВТК начинается при t_{cr} в пределах $400 \dots 450\text{ }^\circ\text{C}$. При

сжигании мазута М40 рост ВТК начинается при $t_{ст} = 490$ °С, а при сжигании ВМЭ (М40+Д) при $t_{ст} = 495...500$ °С, что, по-видимому, объясняется не только меньшим содержанием хлоридов, но и преобладающим ингибирующим влиянием нитратов, вследствие увеличенного отношения $NaNO_3/NaCl$, что по данным [12, 13] приводит к снижению скорости коррозии.

При температурах $t_{ст}$ выше 500 °С целесообразно рассмотрение скорости ВТК только при сжигании ВМЭ (М40+Д), так как при сжигании этого топлива допустимая скорость ВТК в $3,0$ г/м²·ч при $\tau = 100$ ч (0,5 мм/год при $\tau = 1000$ часов) достигается только при $t_{ст} = 520$ °С. Кроме того, уменьшение α при сжигании этого топлива позволит еще больше снизить скорость ВТК и расширить диапазон применения стали 20 (рис. 2б) в котлах.

Высокотемпературная коррозия (ВТК) стали X18H10T. Экспериментальные исследования ВТК этой аустенитной стали были проведены при сжигании мазута М40, при значениях α (1,01; 1,025; 1,05) и при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д), при $\alpha = 1,5$.

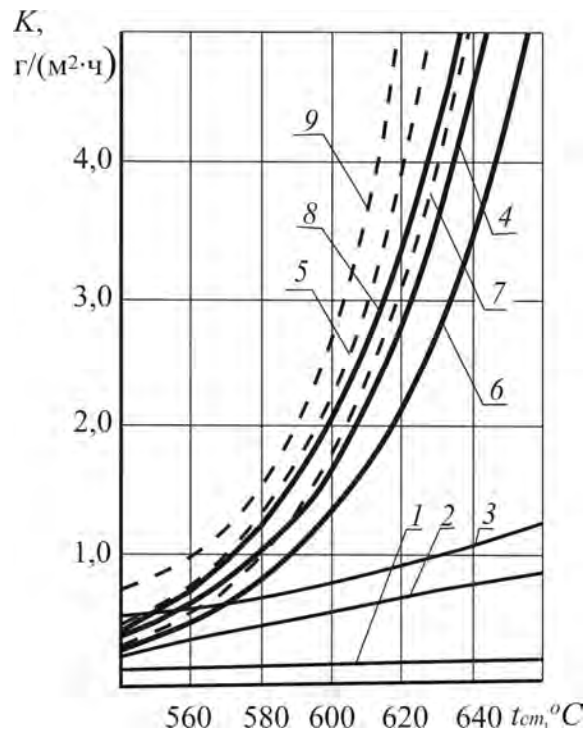
Диапазон изменения температуры металла $t_{ст}$ находился в пределах от 460 до 800 °С. При обработке экспериментальных данных был использован тот же алгоритм анализа химико-физической и математической моделей развития ВТК, который был принят для стали 20.

Экспериментальные зависимости скорости ВТК от температуры поверхности металла $t_{ст}$, при сжигании мазута М40, при значениях α (1,01; 1,025; 1,05) (рис. 3а) предоставили возможность построить зависимости $K = f(\alpha)$ (рис. 3б) и после их обработки получить регрессионные уравнения, характеризующие развитие ВТК этой стали при разных $t_{ст}$ при увеличении коэффициента избытка воздуха α до 1,2 и до 3,0 (рис. 3б) при температурах $t_{ст}$ от 460 °С до 700 °С. Полученные экспериментальные данные при сжигании мазута М40, ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д) при $\alpha = 1,5$, которые являются контрольными точками, позволяют получить достоверные зависимости $K = f(\alpha)$ и их уравнения при изменении α от 1,2 до 1,5 и до 3,0. Это предоставило возможность построить расчетные зависимости $K = f(t_{ст})$ при сжигании мазута М40, ВМЭ (М40+ВВ) и ВМЭ (М40+Д) при α , равном 1,5 и 3,0 (рис. 3а) и сравнить их с кривыми зависимостей $K = f(t_{ст})$, построенными по экспериментальным данным при сжигании М40 и двух сортов ВМЭ.

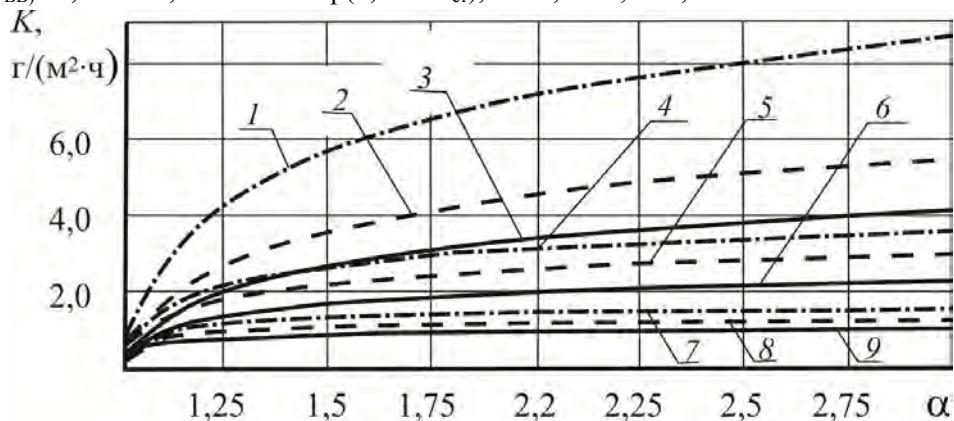
Анализ зависимостей $K = f(t_{ст})$ (рис. 3а) показывает, что и для этой стали необходимо рассматривать также три зоны $t_{ст}$, в которых действуют разные механизмы коррозионного процесса. В зоне $t_{ст}$ от 460 °С до 550 °С скорость ВТК при сжигании рассматриваемых сортов топлив меняется незначительно, что объясняется химическим механизмом развития коррозии, т.к. отложения сухие. Несмотря на незначительную скорость ВТК все же заметно, что при использовании обеих марок ВМЭ скорость ВТК ниже почти в 2 раза по сравнению с ВТК при сжигании мазута с тем же α , равном 1,5.

При $t_{ст}$ выше 550 °С более заметным становится темп роста скорости ВТК особенно при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) с большим содержанием хлоридов. При $t_{ст} = 600$ °С скорость ВТК, при сжигании ВМЭ (М40+ВВ), находится при $\tau = 100$ часов на уровне 2,0 г/м²·ч (0,35 мм/год при $\tau = 1000$ часов), при сжигании М40 – на уровне 1,65 г/м²·ч (0,28 мм/год при $\tau = 1000$ часов), а при сжигании ВМЭ (М40+Д) – на уровне 1,25 г/м²·ч (0,22 мм/год при $\tau = 1000$ часов), т.е. абсолютные значения скорости ВТК существенно ниже по сравнению с ВТК стали 20.

При $t_{ст}$ выше 620 °С соотношения скоростей ВТК, для рассматриваемых режимов несколько иной, т.к. кривые зависимостей ВТК при сжигании ВМЭ (М40+ВВ) идут круче, по сравнению с зависимостью ВТК при сжигании М40 и ВМЭ (М40+Д). В пределах еще допустимых скоростей ВТК для стали X18H10T (при $t_{ст} = 630$ °С) при сжигании ВМЭ (М40+Д) скорость коррозии находится в допустимых пределах.



- а): 1 – $K_{M40} = 0,0957 + 8,1406 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(0,0114 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9911$; $\alpha = 1,01$;
 2 – $K_{M40} = 0,0649 + 0,0041 \cdot \exp(0,0080 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9850$; $\alpha = 1,025$;
 3 – $K_{M40} = 0,0559 + 0,0065 \cdot \exp(0,0079 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9826$; $\alpha = 1,05$;
 4 – $K_{M40} = 0,0230 + 4,4466 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(0,0252 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9998$; $\alpha = 1,5$;
 5 – $K_{M40} = 0,1744 + 1,2255 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(0,0315 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9999$; $\alpha = 3,0$;
 6 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 0,0216 + 5,5591 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(0,0244 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9998$; $\alpha = 1,5$;
 7 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = -0,0785 + 2,7120 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(0,0262 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9987$; $\alpha = 3,0$;
 8 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 0,0100 + 6,9363 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(0,0248 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9998$; $\alpha = 1,5$;
 9 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 0,5417 + 4,7589 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(0,0408 \cdot t_{cr})$, $R^2 = 0,9978$; $\alpha = 3,0$



- б): 1 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 7,0599 + 2,2500 \cdot \ln(\alpha - 0,9584)$, $t_{cr} = 630$ °C;
 2 – $K_{M40} = 4,4243 + 1,4100 \cdot \ln(\alpha - 0,9584)$, $t_{cr} = 630$ °C;
 3 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 3,3005 + 1,0517 \cdot \ln(\alpha - 0,9584)$, $t_{cr} = 630$ °C;
 4 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 3,0472 + 0,6840 \cdot \ln(\alpha - 0,9937)$, $t_{cr} = 610$ °C;
 5 – $K_{M40} = 2,5265 + 0,5671 \cdot \ln(\alpha - 0,9937)$, $t_{cr} = 610$ °C;
 6 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 1,9315 + 0,4335 \cdot \ln(\alpha - 0,9937)$, $t_{cr} = 610$ °C;
 7 – $K_{BMЭ (M40+BB)} = 1,3749 + 0,1834 \cdot \ln(\alpha - 1,0085)$, $t_{cr} = 580$ °C;
 8 – $K_{M40} = 1,1409 + 0,1522 \cdot \ln(\alpha - 1,0085)$, $t_{cr} = 580$ °C;
 9 – $K_{BMЭ (M40+Д)} = 0,8908 + 0,1188 \cdot \ln(\alpha - 1,0085)$, $t_{cr} = 580$ °C

Рисунок 3 – Зависимости скорости высокотемпературной коррозии стали X18H10T:

а) от температуры наружной поверхности металла t_{cr} ; б) от коэффициента избытка воздуха α

Таким образом, с увеличением солесодержания ВМЭ, т.е. с появлением хлора в составе золы ВМЭ, наблюдается понижение температуры плавления отложений и поэтому более «круто» идут зависимости $K = f(t_{ст})$, начиная с более низких $t_{ст}$ (такое же явление наблюдается и при сжигании хлорсодержащих топлив – сланцев, ТБО [1, 14]).

Корректность полученных регрессионных уравнений для зависимостей $K = f(\alpha)$ оценивалась путем сравнения с данными других авторов [1, 2, 3, 4, 11, 14, 15]. Представленные в [15] значения скорости ВТК стали X18H10T при $t_{ст} = 600$ °С, и $\alpha = 1,025 \dots 1,03$, и при $t_{ст} = 600$ °С с $\alpha = 1,2$ [1] имеют расхождение с нашими данными около 6 %. Указанные сравнения подтверждают достоверность полученных экспериментальных данных по интенсивности ВТК при сжигании, как мазута, так и ВМЭ.

Представляет интерес применение режима сжигания ВМЭ (М40+Д) в котлах при более низком избытке воздуха α , т.к. появляется возможность существенного снижения скорости ВТК (рис. 2б и 3б). Если же применить дополнительно при приготовлении ВМЭ, например водорастворимую присадку Mn (по данным [15]), то скорость ВТК удастся существенно снизить при более высоких температурах металла (рис. 3а) и более высоких α .

При $\alpha = 3,0$, т.е. при сжигании топлив в ДВС, значения $t_{ст}$ при одинаковых допустимых скоростях ВТК уменьшаются на 10 ... 15 °С для обеих марок сталей.

Выводы. Проведенные экспериментальные исследования, анализ результатов и сопоставление с данными других авторов позволили сформулировать следующие выводы.

1. Прибавка хлоридов с водой выше определенного количества к натрийванадатам мазута при использовании ВМЭ приводит к интенсификации ВТК.

2. При температурах стенки до начала размягчения загрязнений скорость ВТК при сжигании ВМЭ ниже, чем при сжигании мазута.

3. При температурах стенки, при которых наблюдается расплавление загрязнений, с увеличением содержания хлора, привнесенного с водой ВМЭ, скорость ВТК при солесодержании ВМЭ на уровне 490 мг/л существенно выше по сравнению с режимом сжигания мазута и особенно ВМЭ с солесодержанием 16,8 мг/л, для которой использован дистиллят с солесодержанием 50 мг/л.

4. Проведенные исследования следует рассматривать как основание для определения допустимого солесодержания воды, применяемой для приготовления ВМЭ, при сжигании которой обеспечивается приемлемая скорость ВТК.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отс А. А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов / А. А. Отс. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 272 с.
2. Магадеев В. Ш. Коррозия газового тракта котельных установок / В. Ш. Магадеев. – М. : Энергоиздат, 1986. – 272 с.
3. Синайский Н. А. Использование метода тяжелой кавитации для сжигания мазута и орэмульсии / Н. А. Синайский, Т. А. Гошей // Теплоэнергетика, – 2003. – № 5. – С. 76–81.
4. Внуков А. К. Надежность и экономичность котлов для газа и мазута / А. К. Внуков. – М. – Л. : Энергия, 1966. – 368 с.
5. Геллер З. И. Мазут как топливо / З. И. Геллер. – М. : Недра, 1965. – 495 с.
6. Горячкін А. В. Підвищення ефективності суднових котлів при спалюванні водопаливних емульсій : автореф. дис. канд. техн. наук / А. В. Горячкін. – Миколаїв : НУК, 2007. – 24 с.
7. Пат. Україна, UA 99408 C2. Спосіб захисту металу низькотемпературних поверхонь нагріву котла від сірчаноокислої корозії. / В. Ю. Горячкін, А. В. Горячкін, О. В. Акімов, В. О. Іутинський, В. С. Корнієнко. – № UA 99408 C2: заявл. 23.08.2011; опубл. 10.08. 2012, Бюл. № 15.

8. Горбов В. М. Исследование интенсивности коррозионных процессов при сжигании водомазутных эмульсий / В. М. Горбов, А. В. Горячкин // Зб. наук. праць УДМТУ. – Миколаїв : УДМТУ, 2003. – № 5 (391). – С. 87–95.
9. Якубовский Ю. В. Эксплуатация производственных котлов КВГ-34К на водотопливной эмульсии / Ю. В. Якубовский, В. М. Суменков, Ю. С. Селезнев [и др.] // Рыбное хозяйство. – 1991. – № 3. – С. 57–60.
10. Крыштын Л. К. Утилизация нефтяных остатков на морских судах / Л. К. Крыштын, И. П. Решетников // Экономия топлива и электроэнергии : темат. вып. – М. : Транспорт, 1989. – 95 с.
11. Рабинович Д. И. Исследование коррозии при сжигании сернистых мазутов с малыми избытками воздуха / Д. И. Рабинович, В. Ю. Горячкин // Электрические станции. – 1970. – № 6. – С. 21–24.
12. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. / В. В. Скорчеллетти. – Л. : Химия, 1973. – 264 с.
13. Томашов Н. Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Наука, 1965. – 208 с.
14. Зеликов Е. Н. Загрязнение и коррозия пароперегревателей котлов на ТЭС, сжигающих твердые бытовые отходы и биомассу / [Е. Н. Зеликов, Г. А. Рябов, Э. П. Дик и др.] // Теплоэнергетика. – 2008. – № 11. – С. 73–77.
15. Чмовж В. Е. Исследование влияния водорастворимой присадки ВТИ-7 к мазуту на процессы коррозии и загрязнения поверхностей нагрева котла / [В. Е. Чмовж, Р. А. Петросян, Р. А. Липштейн и др.] // Теплоэнергетика. – 1974. – № 1. – С. 73–77.

REFERENCES

1. Ots, A.A. *Korrozija i iznos poverhnostej nagreva kotlov* [Corrosion and wear of surfaces of heating of coppers of] / A.A. Ots. – M.: Jenergoatomizdat, 1987. – 272 s.
2. Magadeev, V.Sh. *Korrozija gazovogo trakta kotel'nyh ustanovok* [Corrosion of a gas path of boiler installations] / V.Sh. Magadeev. – M.: Jenergoizdat, 1986. – 272 s.
3. Sinajskij H.A. *Ispol'zovanie metoda tjazheloj kavitacii dlja szhiganija mazuta i orjemul'sii* [Use of a method of heavy cavitation for burning of fuel oil and oremulsiya] / N.A. Sinajskij, T.A. Goshej // *Теплоэнергетика*, – 2003, №5. – S. 76–81.
4. Vnukov, A.K. *Nadezhnost' i jekonomichnost' kotlov dlja gaza i mazuta* [Nadezhnost and profitability of coppers for gas and fuel oil] / A.K. Vnukov. – M. – L.: Jenergija, 1966. – 368 s.
5. Geller, Z.I. *Mazut kak toplivo* [Fuel oil as fuel] / Z.I. Geller. – M.: Nedra, 1965. – 495 s.
6. Gorjachkin, A.V. *Pidvishhennja effektivnosti sudnovih kotliv pri spaljuvanni vodopalivnih emul'sij* [Increase of efficiency of ship coppers when burning water fuel emulsions] / A.V. Gorjachkin; avtoref. dis. kand. tehn. nauk. – Mikolaïv: NUK, 2007. – 24 s.
7. Pat. Ukraïna, UA 99408 C2. *Cposib zahistu metalu niz'kotemperaturnih poverhon' nagrivu kotla vid sirchanokislotoj korozii*. [Way of protection of metal of low-temperature surfaces of heating of a copper from vitriolic corrosion] / V.Ju. Gorjachkin, A.V. Gorjachkin, O.V. Akimov, V.O. Iutins'kij, V.S. Kornienko. – № UA 99408 C2: zajavl. 23.08.2011: opubl. 10.08. 2012, Bjul. № 15.
8. Gorbov V.M.. *Issledovanie intensivnosti korrozionnyh processov pri szhiganiï vodomazutnyh jemul'sij* [Research of intensity of corrosion processes when burning water black oil emulsions] / V.M. Gorbov, A.V. Gorjachkin // *Zb. nauk. prac' UDMTU*. – Mikolaïv: UDMTU, 2003. – №5(391). – S. 87–95.
9. Jakubovskij Ju.V. *Jeksplyuatacija proizvodstvennyh kotlov KVG-34K na vodotoplivnoj jemul'sii* [Operation of production coppers of KVG-34K on a water fuel emulsion] / Ju.V. Jakubovskij, V.M. Sumenkov, Ju.S. Seleznev [i dr.] // *Rybnoe hozjajstvo*. – 1991. – № 3. – S. 57–60.

10. Kryshtyn L.K. *Utilizacija neftjanyh ostatkov na morskikh sudah* [Utilization of oil residues on sea vessels] / L.K. Kryshtyn, I.P. Reshetnikov // – Temat. vyp. «Jekonomija topliva i jelektrojenergii». – M.: Transport, 1989.– 95 s.
11. Rabinovich D.I. *Issledovanie korrozii pri szhiganii sernistyh mazutov s malymi izbytkami vozduha* [Research of corrosion when burning sulphurous fuel oil with small excess of air] / D.I. Rabinovich, V.Ju. Gorjachkin // Jelektricheskie stancii. – 1970. – №6. – S. 21–24.
12. Skorшелletti V.V. *Teoreticheskie osnovy korrozii metallov*. [Theoretical bases of corrosion of metals.] / V.V. Skorшелletti – L.: Himija, –1973. – 264 s.
13. Tomashov N.D. *Passivnost' i zashhita metallov ot korrozii* [Passivity and protection of metals against corrosion] / N.D. Tomashov, G.P. Chernova. – M.: Nauka, 1965. – 208 s.
14. Zelikov E.N. *Zagrjaznenie i korrozija paroperegrevatelej kotlov na TJeS, szhigajushhih tverdye bytovye othody i biomassu* [Pollution and corrosion of boiler superheaters of coppers on the thermal power plants burning municipal solid waste and biomass] / E.N. Zelikov, G.A. Rjabov, Je.P. Dik [i dr.] // Teplojenergetika. – 2008. – №11. – S. 73–77.
15. Chmovzh V.E. *Issledovanie vlijanija vodorastvorimoj prisadki VTI-7 k mazutu na processy korrozii i zagrjaznenija poverhnostej nagreva kotla* [Research of influence of the water-soluble additive VTI-7 to fuel oil on processes of corrosion and pollution of surfaces of heating of a copper] / V.E. Chmovzh, R.A. Petrosjan, R.A. Lipshtejn [i dr.] // Teplojenergetika. – 1974. – №1. – S. 73– 77.

Філіпчук О. М. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КОРРОЗІЯ ПРИ СПАЛЮВАННІ ВОДОМАЗУТНОЇ ЕМУЛЬСІЇ

Одержання на основі експериментальних досліджень кількісних даних про вплив мінеральної частини палива й води водомазутної емульсії (ВМЕ), температури поверхні металу t_{cm} і надлишку повітря α при горінні на інтенсивність високотемпературної корозії (ВТК) і визначення припустимого рівня солевмісту ВМЕ.

Дослідження інтенсивності ВТК проведені на експериментальній установці при спалюванні ВМЕ з водовмістом $W = 30$ % на основі мазуту М40, при надлишку повітря $\alpha=1,5$. Підготовка емульсії здійснювалася з використанням водопровідної води із солевмістом 1482 мг/л (після хлорування), що визначило солевміст ВМЕ на рівні 490 мг/л, і дистилляту, із солевмістом 50 мг/л, що визначило солевміст ВМЕ рівний 16,9 мг/л. Представлені результати експериментальних та аналітичних досліджень високотемпературної корозії сталей 20 і Х18Н10Т при спалюванні водомазутної емульсії, при надлишках повітря до 3,0. Показано, що при використанні ВМЕ із солевмістом до 180 мг/л швидкість високотемпературної корозії сталей 20 і Х18Н10Т нижче припустимого значення 0,25 мм/рік.

Проведені експериментальні дослідження, аналіз їх результатів і зіставлення з даними інших авторів дозволили сформулювати наступні висновки: додавання хлоридів із водою (вище певної концентрації) до натрійванадатів мазуту при використанні ВМЕ приводить до інтенсифікації ВТК; при температурах стінки, при яких спостерігається розплавлення забруднень, зі збільшенням вмісту хлору, принесеного з водою ВМЕ, швидкість ВТК при солевмісті ВМЕ на рівні 490 мг/л істотно вище в порівнянні з режимом спалювання мазуту й особливо ВМЕ с солевмістом 16,9 мг/л.

Ключові слова: високотемпературна корозія, кінетика, натрійванадати, хлор, мазут, водомазутна емульсія, солевміст.

Filipshchuk A. N. HIGH TEMPERATURE CORROSION WHEN BURNING WATER-OIL

Receiving on the basis of pilot studies of quantitative data on influence of mineral part of fuel and water of a water black oil emulsion (WOE), temperature of a surface of metal t_{cm} and excess of air α when burning on intensity high-temperature corrosion (HTC) and determination of admissible level of salinity of HTC.

Research of intensity of HTC are carried out on experimental installation when burning WOE with water content of $W^ = 30\%$ on the basis of M40 fuel oil at excess of air $\alpha=1,5$. Preparation of an emulsion was carried out with use of tap water with salinity of 1482 mg/l (after chlorination) that defined salinity of WOE at the level of 490 mg/l, and distillate, with salinity of 50 mg/l that defined salinity of WOE of equal 16,9 mg/l. Results of pilot and analytical studies of high-temperature corrosion steel 20 and Cr18Ni10T are presented when burning a water black oil emulsion at excess of air to 3,0. It is shown that when using WOE with salinity to 180 mg/l the speed of high-temperature corrosion of steel 20 and Cr18Ni10T below admissible value of 0,25 mm/year.*

The conducted pilot studies, the analysis of their results and comparison to data of other authors allowed to formulate the following conclusions: the increase of chlorides with water (above a certain concentration) to fuel oil natriyvanadata when using WOE leads to HTC intensification; at wall temperatures at which fusion of pollution is observed, with increase in the content of the chlorine introduced with WOE water, HTC speed at salinity of WOE at the level of 490 mg/l is significantly higher in comparison with the mode of burning of fuel oil and especially than WOE with salinity of 16,9 mg/l.

Keywords: *high-temperature corrosion, kinetics, natriyvanadata, chlorine, fuel oil, water black oil emulsion, salinity.*

© Філіпшук О. М.

Статтю прийнято
до редакції 12.05.16