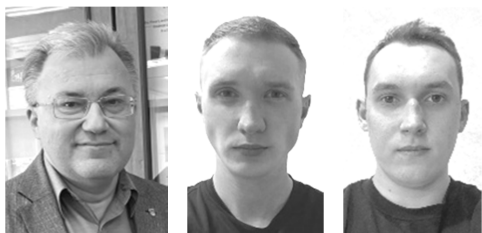


УДК 620.193



*Н.А. Бормосов, М.М. Лукинов, А.В. Соколов*  
*Вологодский государственный университет*

### ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ДЛЯ КОТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В данной работе приведены результаты исследований коррозионной стойкости сталей для котельного оборудования, применяющегося при сжигании твердых бытовых отходов на мусоросжигательном заводе. Представлен обзор путей повышения технологических параметров пара путем повышения коррозионных свойств элементов котельного оборудования.

Твердые бытовые отходы (ТБО), мусоросжигательный завод (МСЗ), котельная установка, паросиловой энергоблок, параметры пара, антикоррозионные покрытия, коррозионная активность продуктов сгорания, коррозионностойкая сталь.

Повышение электрического КПД мусоросжигательного завода (МСЗ) возможно при помощи повышения параметров пара на выходе из котельной установки.

В силу специфических свойств твердых бытовых отходов (ТБО), котельные установки, сжигающие твердые бытовые отходы, имеют ограничения по параметрам пара. На российских МСЗ давление и температура пара, как правило, не превышают 320 °С и 1,3 МПа. Так, на мусоросжигательном заводе № 4, г. Наро-Фоминск, Московская область, пар с соответствующими параметрами направляется на две турбины П-6-1,2 мощностью по 6 МВт. Такие значения обусловлены более высокой коррозионной агрессивностью продуктов сгорания по отношению к поверхностям нагрева. Это, в первую очередь, металлические трубы топки котла и пароперегревателей. При этом на зарубежных МСЗ минимальные значения параметров пара составляют не менее 4,0 МПа, 400 °С [1].

Анализ результатов исследований по высокотемпературной коррозии поверхностей нагрева котельных показывает несколько путей повышения технологических параметров пара:

- увеличение температуры пара за счет дополнительного пароперегревателя, работающего на органическом топливе;
- применение антикоррозионных покрытий на трубах пароперегревателя [2];
- использование топливных присадок, снижающих коррозионную активность продуктов сгорания [3];
- использование более коррозионностойкого материала для поверхностей нагрева.

Использование внешнего дополнительного перегрева пара заключается в комбинированном способе, основу которого составляют парогазовая установка (ПГУ) и паросиловой энергоблок, сжигающий ТБО.

В данном случае котел генерирует насыщенный или слабо перегретый пар, который после перегрева до конечной температуры в котле-утилизаторе ПГУ. Схема МСЗ, которая включает в себя комбинированный парогазовый цикл и паросиловой энергоблок, сжигающий бытовые отходы, представлена на рисунке 1.

К наиболее эффективным топливным присадкам, уменьшающим коррозионную активность продуктов сгорания, относятся присадки на основе серы [3]. Такие присадки уменьшают коррозионную активность на 30÷50 %. Вместе с тем отмечается, что с применением таких присадок ухудшаются экологические показатели, а именно увеличивается содержание оксидов серы. Затраты, необходимые на дополнительную очистку дымовых газов, приблизительно приравниваются к стоимости самих присадок.

Исследования и практический опыт применения защитных антикоррозионных покрытий на трубах пароперегревателей в котельных установках по переработке ТБО, показывает, что наиболее эффективными являются электролитические защитные покрытия на основе никеля. Данный способ является слабо эффективным в силу того, что повторное нанесение покрытия на поверхности сварных соединений пароперегревателей затруднено. Также в момент очистки поверхностей нагрева от отложений стойкость таких покрытий снижается.

Таким образом, наиболее оптимальным вариантом является выбор более коррозионностойкого материала котельного оборудования.

К основным факторам, влияющим на интенсивность появления высокотемпературной коррозии котельного оборудования, относятся:

- состав продуктов горения;

- время, продолжительность горения;
- температура продуктов сгорания и поверхностей металла;
- структура оксидной пленки и слоя продуктов коррозии;
- марка стали.

На процесс образования коррозии больше всего оказывают влияние содержащиеся в продуктах сгорания  $H_2O$  и соединения серы. В частности, хлориды щелочных металлов под воздействием  $SO_2$  и  $SO_3$  в конечном результате в продуктах сгорания и в отложениях превращаются в сульфаты. На рисунке 2 показана зависимость уменьшения количества хлора пропорционально повышению в отложениях серы при температуре наружной поверхности трубы  $530 \div 650$  °С.

Высокотемпературная газовая коррозия описывается степенным уравнением вида [4]:

$$G^n = k \cdot \tau, \quad (1)$$

- где  $G$  – удельная потеря массы;  
 $k$  – коэффициент, включающий несколько факторов, в том числе температуру стенки;  
 $n$  – показатель степени окисления, описывающий динамику коррозии во времени;  
 $\tau$  – время.

При температуре поверхности металла ниже 300 °С процесс протекания коррозии незначительный, но если температура начинает превышать 500 °С, скорость разрушения металла котельного оборудования увеличивается в разы и уже менее чем через 1000 ч работы пароперегревателя выходят из строя. Данная зависимость представлена на рисунке 3.

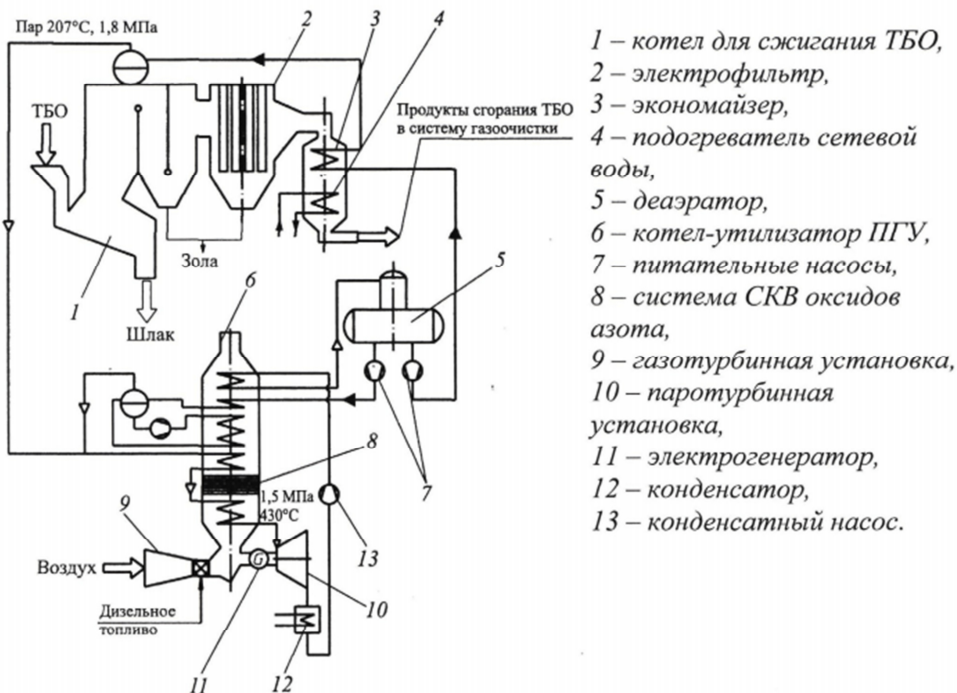


Рис. 1. Схема комбинированного парогазового цикла на МСЗ



Рис. 2. Зависимость изменения хлора и серы в отложениях: 1 – Cl; 2 –  $SO_3$

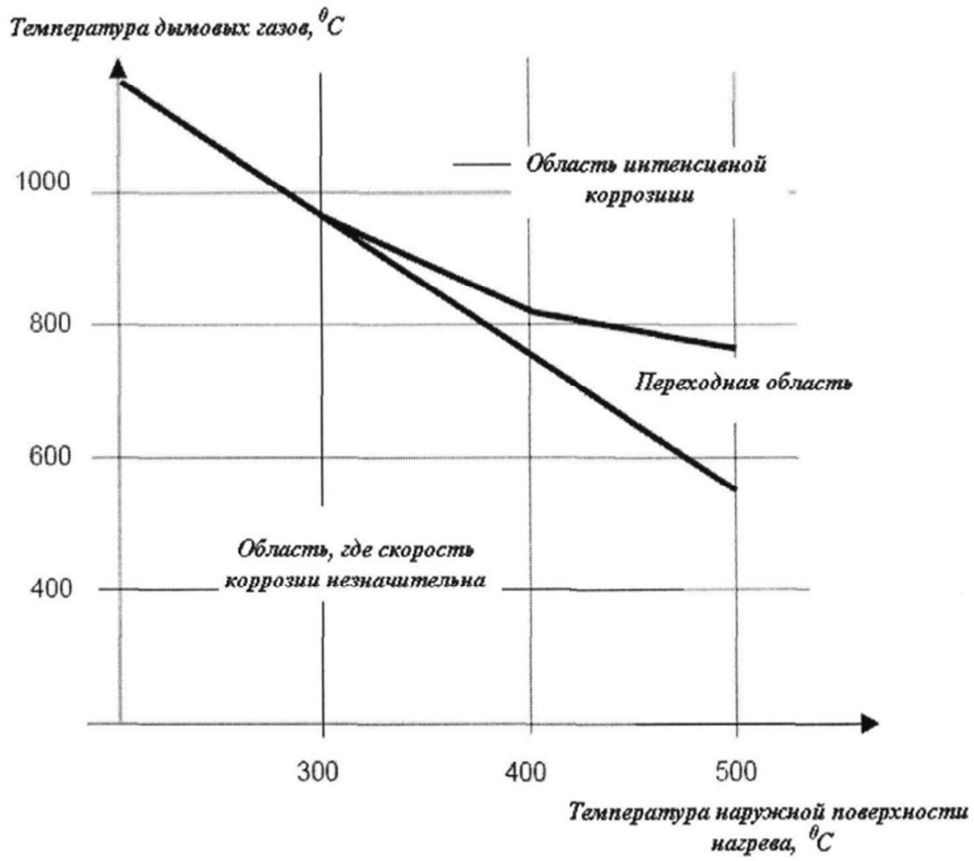


Рис. 3. Влияние температуры дымовых газов и температуры наружной поверхности нагрева на высокотемпературную газовую коррозию

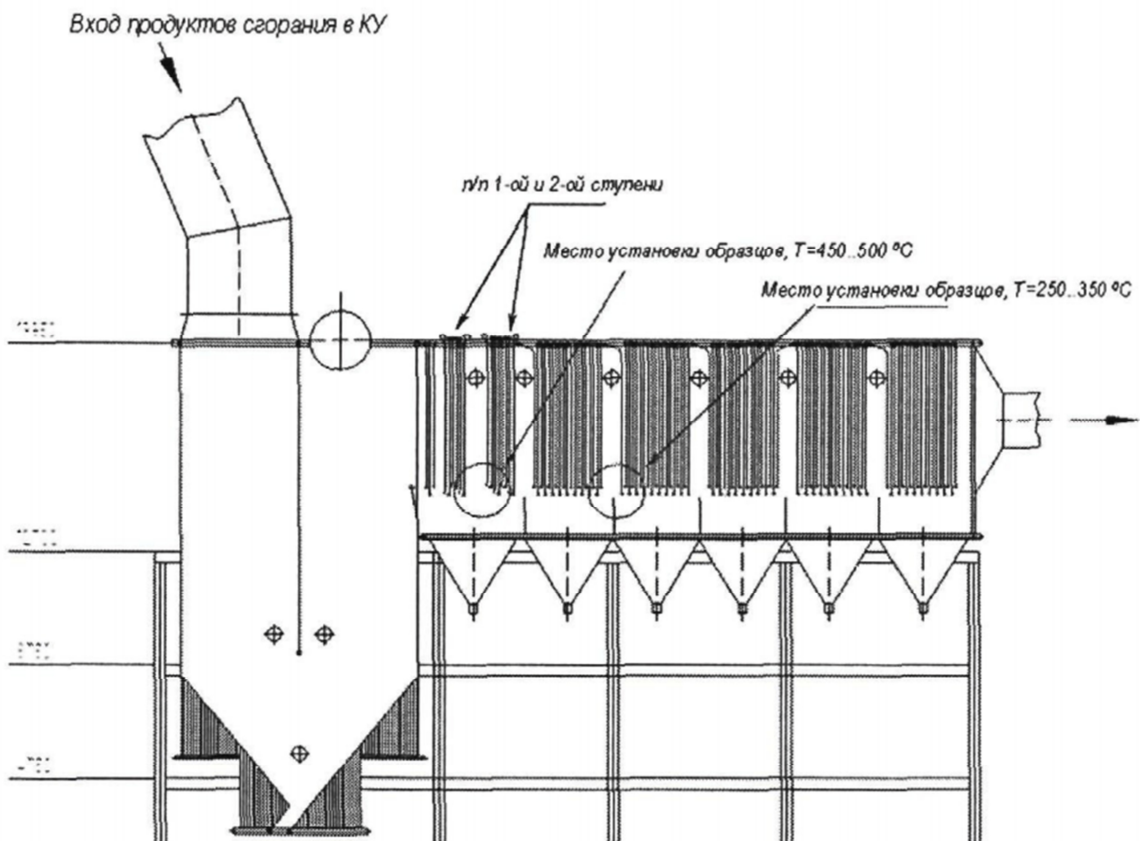


Рис. 4. Схема проведения испытания стальных образцов на МСЗ № 4

Диффузионная проницаемость зависит от структуры оксидной пленки и слоя продуктов коррозии. Если диффузионное сопротивление высокое, интенсивность коррозионных процессов контролируется диффузией коррозионно-агрессивных компонентов. Если диффузионное сопротивление минимально, оксидная пленка отсутствует, а слой продуктов коррозии имеет рыхлую пористую структуру. В последнем случае процесс коррозии контролируется только скоростью физико-химических реакций между сталью и коррозионно-агрессивными компонентами.

На мусоросжигательном заводе № 4 проводились испытания сталей на параметр коррозионной стойкости.

Испытания проводились на протяжении 1700 часов, в течении которых, неохлажденные образцы

из стали поместили в зону пароперегревателя второй выходной ступени, температура составляла приблизительно 450÷500 °С, также в зону перед испарителем второй ступени при температуре 250÷350 °С. Температура контролировалась при помощи термопар расположенных в местах испытаний образцов, размещение которых представлено на рисунке 4. При испытаниях использовались образцы из следующих марок стали: Сталь 20, 15ГС, 09Г2С, 12МХ, 15ХМ, 12Х1МФ, 08Х18Н10Т, 12Х18Н12Т, ДИ 59, ДИ 82, 16Мо3 и P235GH.

При помощи микрорентгеноспектрального исследования для каждого образца был выполнен анализ элементного состава и структуры слоя продуктов коррозии.

Таблица 1

**Результаты проведенного испытания на основании микрорентгеноспектрального анализа продуктов коррозии**

Сталь	Содержание элементов, %								
	Na	K	Ca	Cl	S	Fe	Si	Al	Cr
08Х18Н10Т	4,88	0,39	0,42	-	-	27,8	0,83	0,23	16,2
12Х18Н12Т	3–4	2,25	-	1,2–1,9	1,7–1,8	24,5	0,6–0,8	-	13,3
ДИ 59	20,9–23,5	2,4–8,4	-	1,3	6,7–16	5–10	0,64	0,31	1,4–1,56
09Г2С	9,5–16,5	1,5–7,1	0,2–1,4	-	1,1–6,5	21,3–21,9	0,1–1,1	0,4–0,6	-
12МХ	2,2–4,5	0,16	-	1–2,5	0,4–0,6	46,5–59	0,24	1,23	0,68
P235GH	31,88	1,62	-	-	16,68	0,66	-	0,19	-
15 ХМ	7,9–12,5	4,4–22	1,06	0,2–0,6	4,7–16	2,2–36,3	0,1–0,7	0,1–4,1	0,73
16Мо3	2,69	0,55	-	2,9–8,1	-	41,1–52	0,2–0,4	0,26	-
15ГС	0,91	0,29	0,34	0,42	-	57,8	0,45	-	-
12Х1МФ	0,9–2,34	0,2–0,4	-	1,1–8,6	0,5–1,3	52,5–62	0,26	0,16	0,5–0,99

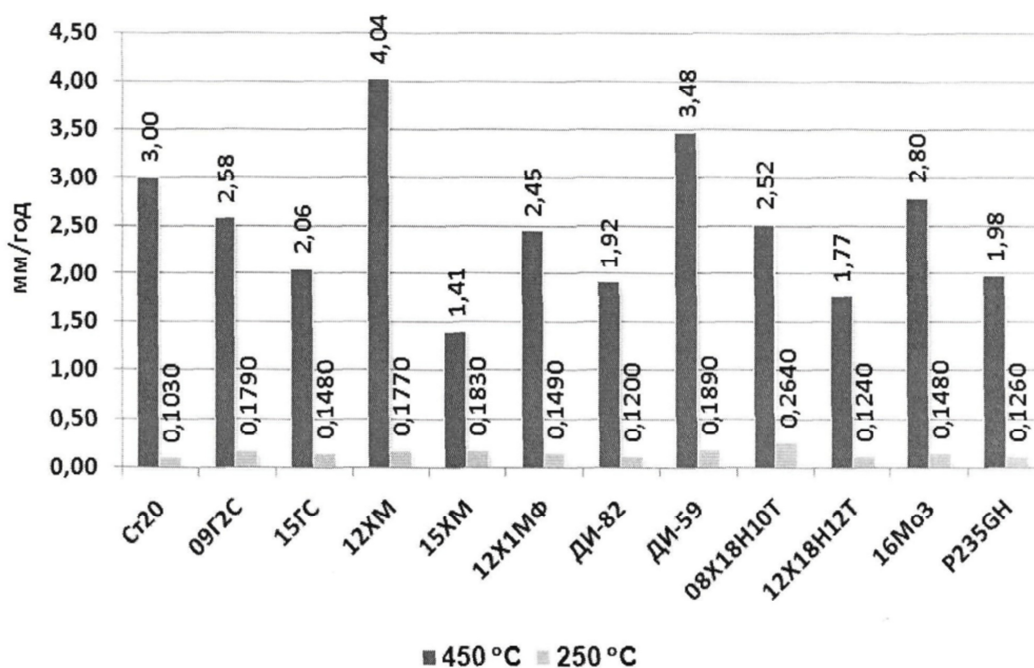


Рис. 5. Результаты испытаний по коррозионной стойкости марок сталей длительностью 1700 ч при температуре 450 и 250 °С

Испытания показали, что коррозия имеет многослойную структуру и толщину около 2 мм, также между металлом и механически прочным слоем окалины имеется зазор, заполненный рыхлой коррозией. Такая структура коррозии получилась на всех образцах и изменялась лишь толщина слоя коррозии и количество слоев. В таблице 1 приведены сводные результаты проведенного испытания на основании микрорентгеноспектрального анализа продуктов коррозии.

Из результатов испытаний, приведенных в таблице 1, следует, что:

Структура коррозии на всех образцах, принимавших участия в испытаниях, одинаковая, характеризуется следующими особенностями: слой продуктов коррозии – многослойный, чаще всего двухслойный; на поверхности металла отсутствует оксидная пленка; коррозионный износ имеет равномерный характер, на образцах не обнаружено очагов локализации.

Скорость коррозии определяется методом измерения толщины стенки при помощи микроскопа с точностью до 0,01 мм и весовым методом. Результаты приведены на рисунке 5.

Из рисунка 5 видно, что при температуре металла 450 °С скорость коррозии высоколегированных сталей (12X18H12T, 08X18H10T, ДИ 59) составляет 1,8÷3,5 мм/год, а для углеродистых, перлитных этот диапазон варьируется 1,4÷4,05 мм/год. Отсюда можно сделать вывод, что влияние уровня легирования на коррозионную стойкость не значительно. Такая же зависимость прослеживается и для металлов при температуре 250 °С.

При выборе марки стали для котельного оборудования основными критериями является зависимость глубины коррозии от времени эксплуатации и температуры. Для расчетов этих показателей был выбран параметрический метод, который является наиболее предпочтительным для обработки экспериментальных данных, полученных по результатам испытаний [4, 6]

В основе данного метода лежит закон Аррениус, описывающий температурную зависимость окисления металлов, который применительно к процессам высокотемпературной коррозии может быть записан в виде уравнения:

$$\Delta S^n = K_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \cdot \tau, \quad (2)$$

где S – глубина коррозии;

n – показатель параболы в кинетическом законе окисления;

K<sub>0</sub> – константа, характеризующая данную сталь и коррозионную среду;

Q – кажущаяся энергия активации процесса, Дж/моль;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

τ – продолжительность, ч.

По результатам обработки полученных экспериментальных данных эта итоговая зависимость  $\Delta S = f(T, \tau)$  была преобразована в виде:

$$\ln \Delta S = a \cdot \ln(\tau) - \frac{b}{T}, \quad (3)$$

где a, b – эмпирические константы.

В таблице 2 приведены эмпирические константы для определения глубины коррозии котельных сталей в среде продуктов сгорания ТБО.

Таблица 2

**Эмпирические константы для определения глубины коррозии котельных сталей в среде продуктов сгорания ТБО**

№	Марка стали	a	b
1	Сталь 20	0,68	6300
2	09Г2С	-1,02	5115
3	15ГС	-1,31	5070
4	12ХМ, 15ХМ, 12Х1МФ	-0,87	5250
5	ДИ 82 (10Х9МФБ-Ш)	-2,14	4745
6	08Х18Н10Т, 12Х18Н12Т	-2,04	4545
7	16Мо3	-0,78	5340
8	P235GH	-1,1	5260

Полученная зависимость позволяет оценивать ресурс и межремонтный период пароперегревателя котлов, сжигающих ТБО. Это позволяет выбрать марку стали для поверхности котельного оборудования.

Достоверность применения методики приведена в [5] путем сопоставления расчетных данных с результатами инструментального контроля вырезов из труб поверхностей котельного оборудования мусоросжигательного завода № 4, изготовленных из сталей Сталь 20 и 12Х1МФ. Глубина коррозии этих сталей при эксплуатации на протяжении 13 тыс. ч и характерных температурах сравнивались с результатами контрольных образцов. Значение глубины коррозии для сталей Сталь 20 и 12Х1МФ, полученные на основе полуэмпирических зависимостей, хорошо согласуется с испытанием контроля вырезов труб.

Таким образом, одним из наиболее эффективных способов борьбы с коррозией сталей котельного оборудования является борьба с отложениями в топках котельных установок (например, ультразвуковая очистка). Также дополнительными способами борьбы с коррозией является уменьшение HCl путем очистки газов и увеличение толщины стенки труб до 7 мм.

**Литература**

1. Тугов, А. Н. О выборе параметров пара для установок, сжигающих бытовые отходы / А. Н. Тугов, Э. П. Дик, Е. Н. Зеликов // ВэйстТэк-2005: сб. докл. 4-го междунар. конгресса по управлению отходами, 31 мая – 3 июня 2005. – Москва : СИБИКО, 2005. – С. 286–287.
2. Ansey, J.-W. Electrolytic Coated and Components in Waste Incineration and Power Generation Plants as Protection Against Corrosion 11VGB Power Tech. – 2003. – № 6. – pp. 88–93.
3. Кособокова, Э. М. Разработка и исследование высокоэффективных присадок, обеспечивающих эксплуатацию ГТУ на остаточных топливах: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 1978. – 21 с.
4. Никитин, В. И. Параметрический метод определения характеристик жаростойкости металлов и сплавов // Защита металлов. – 1969. – № 1. – С. 62–69.

5. Зеликов, Е. Н. Повышение надежности пароперегревателей котлов ТЭС для сжигания твердых бытовых отходов: Дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2008. – 185 с.

6. Никитин, В. И. Жаростойкость конструкционных материалов энергомашиностроения: Руководящие указания / В. И. Никитин, И. П. Комиссарова, М. В. Ревзюк. – Ленинград, 1978. – 233 с.

*N.A. Bormosov, M.M. Lukinov, A.V. Sokolov*  
*Vologda State University*

#### **STUDY OF BOILER EQUIPMENT STEELS CORROSION RESISTANCE**

This paper presents the results of the studies of the corrosion resistance of steels for boiler equipment used in the combustion of municipal solid waste at an incineration plant. An overview of ways to improve the technological parameters of steam by increasing the corrosion properties of boiler equipment elements is presented.

Keywords: municipal solid waste (MSW), waste incineration plant (WIP), boiler plant, steam power unit, steam parameters, anticorrosion coatings, corrosive activity of combustion products, corrosion-resistant steel