

Д. т. н. В. Антонович, д. т. н. П. Зданявичюс, д. т. н. Р. Мачюлайтис,
д. т. н. Р. Стонис, д. т. н. Р. Борис (✉), д. т. н. Ю. Малайшкене

*Институт строительных материалов, Вильнюсский
технический университет имени Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва*

УДК 666.362:66.094.7

ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ СТОЙКОСТИ ШАМОТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Исследована щелочная стойкость шамотного заполнителя, используемого для изготовления сухих смесей жаростойкого бетона. Оценка щелочной стойкости шамота, количество глинозема в котором составляло примерно 26, 37 и 44 мас. %, проведена с помощью рентгенофазового анализа смесей шамота и карбоната калия. Показано, что при разном количестве глинозема шамот неустойчив к щелочной коррозии при 1100 и 1200 °С.

Ключевые слова: шамотный заполнитель, жаростойкий бетон, щелочная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы биомасса (древесина, солома, энергетические растения и др.) является одним из основных видов топлива для зеленой энергетики. Однако при ее сжигании возникают различные проблемы с энергетическим оборудованием, в частности с долговечностью футеровки аппаратов. Замечено, что в некоторых случаях из-за щелочной коррозии долговечность обычных шамотных огнеупоров, которые относятся к группе алюмосиликатных материалов, в этом типе оборудования не достигает и двух лет [1, 2].

Щелочная коррозия алюмосиликатов обычно вызывается оксидами калия и/или натрия и их солями, которые образуются при сжигании биомассы. При этом образуются различные продукты коррозии (лейцит, кальсилит, полевошпат и др.), объем которых превышает объем исходных минералов материала [3]. Установлено [4], что при проникновении K_2O в материал и достижении концентрации ~30 мас. %, увеличение объема алюмосиликатных минералов из-за образования продуктов коррозии в шамотном огнеупоре составило ~19 %, а в муллитовом ~22 %. При этом происходят так называемый щелочной взрыв и разрушение огнеупора [5]. Когда значительное количество щелочного расплава проникает в структуру огнеупора,

образуются видоизмененные зоны материала. Возникающие напряжения между начальной и измененной зоной материала в итоге приводят к расслоению и разрушению материала [6]. Чаще всего такие случаи наблюдаются тогда, когда температура в тепловом аппарате достигает температуры плавления пепла (≥ 1200 °С), образующегося при горении биомассы.

При сравнении щелочной стойкости разных алюмосиликатных материалов отмечено [7, 8], что по мере увеличения содержания глинозема в его составе стойкость огнеупора к щелочной коррозии уменьшается, хотя огнестойкость материала и увеличивается.

В составе шамота преобладают кварц, кристобалит и муллит, а содержание стеклофазы может достигать 20 % [9]. Утверждается [10], что щелочные соединения, проникая в структуру алюмосиликатного материала, сначала реагируют со стеклофазой, а затем с муллитом [11]. Также отмечено, что ионы щелочных металлов легче всего проникают в матрицу материала, накапливаются в ней и только после этого вступают в реакцию с заполнителями. Протекание щелочной коррозии может быть разным из-за неодинаковых химического и минералогического составов шамота.

В жаростойких бетонах используют шамотные заполнители с содержанием Al_2O_3 от 25 до 44 мас. % [12]. Кроме Al_2O_3 и SiO_2 шамот также содержит небольшое количество оксидов, таких как Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O и K_2O [13]. Представляется важным оценить щелочную стойкость заполнителя при подборе состава бетона, предназначенного к службе в энергетическом оборудовании, работающем на биомассе.



Р. Борис

E-mail: renata.boris@vilniustech.lt

Цель данной работы — оценка стойкости разных типов шамотного заполнителя к щелочной коррозии при 1100 и 1200 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали шамотный заполнитель фракции 0–5 мм марок БОС125, БОС135 и БОС145 (табл. 1, рис. 1) фирмы Tabex Ozmo, Польша. Также применяли добавку молотого кварцевого песка (SiO_2 99,2 %), $S_{\text{уд}} = 490 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Использовали химический реагент K_2CO_3 (99,0 %) компании Sigma-Aldrich, США, и химический эталон TiO_2 (99,8 %), анатаз компании Aldrich, США.

Для оценки щелочной стойкости шамотного заполнителя использовали метод таблетки, с помощью которого определяли минералогический состав образца после воздействия щелочного реагента (соли K_2CO_3). Составы композиций (смеси измельченного шамота и порошка реагента с добавкой кварцевого песка и без нее) представлены в табл. 2, при этом расчетное содержание K_2O во всех смесях составило 10 %.

Установлено, что добавка кварца препятствует проникновению щелочных соединений в материал или ограничивает их контакт [14, 15]. Поэтому часть смесей изготовлена с добавкой молотого кварцевого песка.

Образцы-таблетки диаметром 38 и высотой 5 мм изготавливали с помощью пресса с усилием 180 кН, затем их в течение 5, 10 и 15 ч обжигали при 1100 °С и в течение 5 и 15 ч при 1200 °С. После обжига образцы измельчали в лабораторной шаровой мельнице и к ним в качестве эталона добавляли TiO_2 (10 мас. %).

Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 (Россия). Параметры испытания: напряжение 30 кВ, ток 12 мА, диапазон углов дифракции 2θ от 4 до 60°, шаг перемещения детектора 0,02°, время измерения интенсивности пошаговое 0,5 с, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,1541837 \text{ нм}$. Анализ рентгенограмм проводили с использованием базы данных PDF-2 (2003 г.). Количественные изменения минералов оценивали по высоте основного дифракционного пика минерала: кальсилита (KAlSiO_4 ; $d = 0,312, 0,258$ и $0,400 \text{ нм}$), лейцита (KAlSi_2O_6 ; $d = 0,327, 0,344$ и $0,538 \text{ нм}$), корунда (Al_2O_3 ; $d = 0,255, 0,160$ и $0,209 \text{ нм}$), муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; $d = 0,339, 0,343$ и $0,221 \text{ нм}$), тридимита (SiO_2 ; $d = 0,408, 0,428$ и $0,380 \text{ нм}$), кварца (SiO_2 ; $d = 0,334, 0,425$ и $0,182 \text{ нм}$). Для точности вычисления сумма интенсивности пиков основных минералов была приравнена к 100 %, после чего интенсивность пиков каждого минерала была пересчитана.

Таблица 1. Характеристика шамотного заполнителя

Характеристика	Марка заполнителя		
	БОС125	БОС135	БОС145
Химический состав, мас. %:			
Al_2O_3	26,31	36,60	44,30
SiO_2	59,18	53,70	49,50
CaO	2,05	3,05	0,60
Fe_2O_3	2,90	3,33	2,07
MgO	0,88	0,74	0,92
TiO_2	0,88	1,30	1,35
K_2O	0,70	0,97	0,73
Na_2O	0,23	0,15	0,31
прочие	6,87	0,16	0,22
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	1350	1430	1510
Огнеупорность, °С	1690	1710	1750

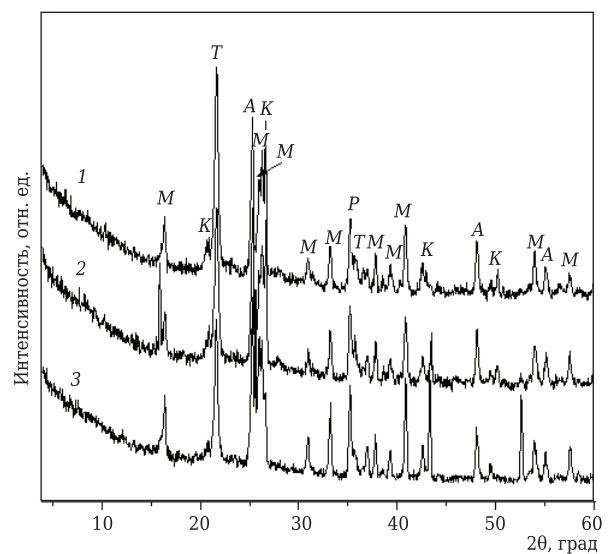


Рис. 1. Рентгенограмма шамотного заполнителя: 1 — БОС125; 2 — БОС135; 3 — БОС145; M — муллит; K — кварц; T — тридимит; P — корунд; A — анатаз (добавленный в исследуемый образец как химический эталон)

Таблица 2. Составы исследуемых композиций

Марка состава	Шамот соответствующей марки, г	K_2CO_3 , г	Молотый кварцевый песок, г
C125 C135 C145	15	2,58	—
CK125 CK135 CK145	15	2,58	0,75

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретически возможное протекание процесса щелочной коррозии алюмосиликатного материала можно оценить из трехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 2). С помощью данной диаграммы [16–18] оценивали составы шамота БОС125, БОС135 и БОС145 (см. табл. 1) при условии, что материал состоит только из K_2O , Al_2O_3

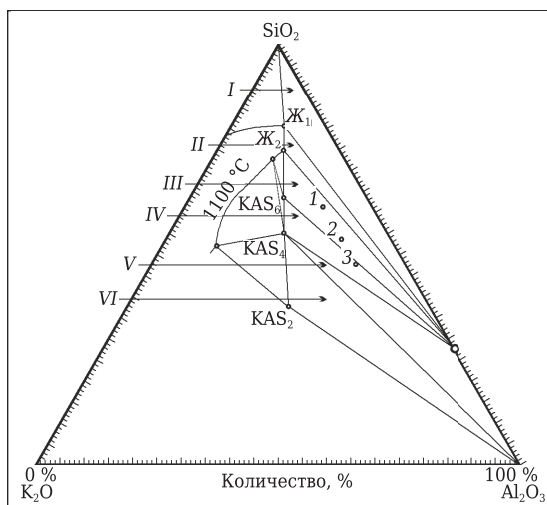


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния трехкомпонентной системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 — C125; 2 — C135; 3 — C145

и SiO_2 . Когда такой материал, например, при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвергается воздействию соли K_2CO_3 , образуются продукты реакции (включая прирост количества K_2O), состав которых можно определить в любой точке диаграммы.

В работе [16] показано, что при низких концентрациях K_2O кремнезем (SiO_2), муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и жидкая фаза $Ж_1$ находятся в равновесии в точках, расположенных внутри малого треугольника I (см. рис. 2). При увеличении количества K_2O в системе количество образующейся жидкой фазы непрерывно увеличивается, и в отмеченном на диаграмме треугольнике II существуют муллит и жидкая фаза $Ж_1-Ж_2$. Дальнейшее увеличение концентрации K_2O приводит к последовательным изменениям химического и фазового составов в отдельных зонах: в треугольнике III находятся жидкая фаза $Ж_2$, муллит и полевой шпат ($KAlSi_3O_8$), в IV — полевой шпат, муллит и лейцит ($KAlSi_2O_6$). Лейцит, муллит и корунд существуют в равновесии в треугольнике V, а лейцит, кальсилит ($KAlSiO_4$) и корунд — в зоне малого треугольника VI.

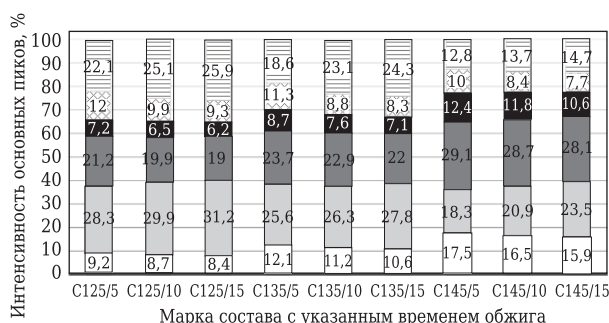


Рис. 3. Интенсивность основных пиков образовавшихся фаз по данным рентгенофазового анализа смеси шамотного заполнителя с карбонатом калия после 5, 10 и 15 ч обжига при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$: □ — кальсилит; ■ — лейцит; ■ — муллит; ■ — корунд; ■ — тридимит; ■ — кварц

Отмеченные на диаграмме точки 1, 2 и 3 (индексация по табл. 2) соответствуют составу смеси исследуемого шамота с 10 мас. % K_2O . При $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ точки 1 и 2 расположены внутри треугольника III. В этом случае в материале данного состава (с $Al_2O_3 < 37\%$) образуется продукт коррозии — полевой шпат. В составе шамота с наибольшим содержанием глинозема ($\sim 44\%$), отмеченном на диаграмме точкой 3, образуется полевой шпат и лейцит (треугольник IV). Следует отметить утверждение [16, 17, 19], что в рассматриваемой системе полевой шпат, инконгруэнтная точка плавления которого составляет $1150 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, очень трудно кристаллизуется при температуре ниже температуры плавления на $50-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (то есть при $\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). При повышении температуры до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит некоторое смещение зон треугольников III–IV с увеличением количества жидкой фазы.

Ход щелочной коррозии в реальных композициях шамота из-за наличия в нем стеклофазы и примесей несколько отличается от результатов, полученных с помощью анализа диаграммы состояния трехкомпонентной системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

Вне зависимости от марки шамотного заполнителя в смеси с карбонатом калия после обжига при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч идентифицированными с помощью рентгеноструктурного анализа продуктами коррозии являлись кальсилит и лейцит. Отмечено [17], что кальсилит образуется в присутствии Na_2O в интервале $650-1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Примеси этого оксида присутствуют и в исследуемых сортах шамота (см. табл. 1).

В процентном выражении интенсивности идентифицированных пиков показаны на рис. 3. Установлено, что в зависимости от марки шамотных заполнителей интенсивности основных пиков продуктов коррозии разнятся. Чем выше содержание глинозема в заполнителе (в интервале от ~ 26 до $\sim 44\%$, см. табл. 1), тем выше интенсивность основного пика кальсилита (больше его процентное содержание), а лейцита ниже (меньше процентное содержание, составы C125, C135 и C145, см. рис. 4). При увеличении продолжительности обжига образцов до 10 и 15 ч при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ замечена тенденция уменьшения интенсивности основного пика кальсилита, который является менее стабильным продуктом коррозии, и увеличения лейцита — более термодинамически стабильного минерала (см. рис. 4, составы C125/10, C135/10, C145/10 и C125/15, C135/15 и C145/15).

При анализе влияния продолжительности обжига на интенсивность основных пиков исходных минералов шамота в смеси с карбонатом калия можно также отметить, что содержание муллита, тридимита и корунда имеет тенденцию к снижению, так как эти минералы непосредственно участвуют в образовании про-

дуктов коррозии. Так, например, в работе [20] указано, что образование лейцита происходит при достаточно низких температурах (в интервале 760–930 °С), когда кристобалит (в нашем случае тридимит) растворяется в расплаве стеклофазы.

Как показывает анализ диаграммы состояния трехкомпонентной системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, после обжига образцов при повышенной температуре (1200 °С) количество жидкой фазы в системе увеличивается [17]. Этим можно объяснить и тенденции к изменению интенсивности пиков продуктов коррозии в зависимости от сорта шамота. Если, согласно результатам исследований, проведенных при 1100 °С, интенсивность основных пиков кальсилита увеличивается, а лейцита уменьшается, то с увеличением количества глинозема в материале при 1200 °С эта тенденция становится противоположной — интенсивность кальсилита уменьшается, а лейцита увеличивается (см. рис. 4).

Исходя из того, что объем новообразований при формировании лейцита больше, чем при образовании кальсилита (соответственное увеличение объема на ~10 и ~6 %) [20], можно прогнозировать разную степень разрушения материала при воздействии щелочных соединений в зависимости от температуры обжига и сорта шамота.

Авторы [15] указывают на положительное влияние свободного и реактивного SiO_2 , способствующего увеличению щелочной стойкости алюмосиликатного материала. Цель следующей серии испытаний — установить, влияет ли дополнительное количество добавки кварца на количество кальсилита и лейцита, поскольку уменьшение их количества означало бы замедление процесса коррозии.

Полученные результаты показали (рис. 5), что тенденции, наблюдаемые ранее (см. рис. 3), сохранились. Добавление молотого кварцевого песка к смеси измельченного шамотного заполнителя с карбонатом калия увеличивает абсолютное количество кварца, который участвует в образовании продуктов коррозии, но значительных изменений в образовании продуктов коррозии не наблюдается.

Во всех случаях (в том числе с добавкой молотого кварцевого песка) композиции с шамотными заполнителями довольно легко и быстро поддаются процессу коррозии при взаимодействии с карбонатами калия как при 1100 °С, так и при 1200 °С. Это означает, что для защиты алюмосиликатного материала (в том числе и бетона) от щелочной коррозии необходимо остановить или затруднить проникновение щелочных соединений в его структуру с помощью импрегнирования или применения различных добавок, способствующих уменьшению пористости материала.

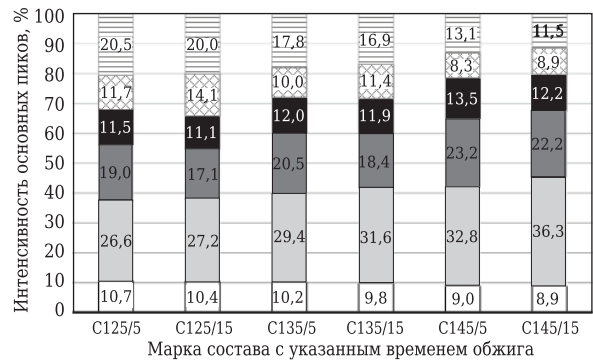


Рис. 4. Интенсивность основных пиков образовавшихся фаз по данным рентгенофазового анализа смеси шамотного заполнителя с карбонатом калия после 5 и 15 ч обжига при 1200 °С: □ — кальцит; ■ — лейцит; ■ — мулит; ■ — корунд; ▨ — тридимит; ▨ — кварц

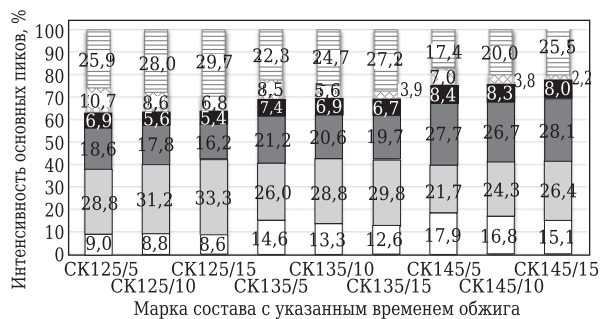


Рис. 5. Интенсивность основных пиков образовавшихся фаз по данным рентгенофазового анализа смеси шамотного заполнителя с молотым кварцевым песком и карбонатом калия после 5, 10 и 15 ч обжига при 1100 °С: □ — кальцит; ■ — лейцит; ■ — мулит; ■ — корунд; ▨ — тридимит; ▨ — кварц

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что вне зависимости от химического состава шамотный заполнитель неустойчив к щелочной коррозии при 1100 и 1200 °С. Установлено, что после воздействия данных температур в течение 5 ч в смесях шамота образовались продукты щелочной коррозии — кальсилит ($KAlSiO_4$) и лейцит ($KAlSi_2O_6$). Установлено, что при 1100 °С с увеличением количества глинозема в материале интенсивность основных пиков кальсилита увеличивается, а лейцита уменьшается. При воздействии температуры 1200 °С тенденция становится противоположной — в составах с повышенным содержанием глинозема интенсивность основного пика лейцита увеличивается.

Работа выполнена при поддержке Литовского совета по науке (LMTLT), в рамках договора № S-MIP-19-41.

Библиографический список

1. **Jacob-Lopes, E.** Frontiers in bioenergy and biofuels / E. Jacob-Lopes, L.-Q. Zepka. — Printed in Croatia, 2017. — 511 p.
2. **Antonovič, V.** Refractory materials for biofuel boilers : Chapter 22 / V. Antonovič, J. Szczerba, J. Kerienė, R. Stonys, R. Boris // Frontiers in bioenergy and biofuels. Rijeka (Croatia). — 2017. — P. 443–464.
3. **Poirier, J.** Corrosion of Refractories: The Fundamentals / J. Poirier, M. Rigaud // FIRE Compendium Series 2A. — 2017. — P. 454.
4. **Schlegel, E.** Evaluation of phase diagrams with regard to the alkali corrosion of refractories / E. Schlegel // Silikaty. — 2008. — P. 1–5.
5. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. Й. Алленштейн [и др.]. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
6. **Nishikawa, A.** Technology of monolithic refractories / A. Nishikawa. — Japan : Japan by Toppan Printing Company, Ltd., 1984. — 598 p.
7. **Butzbach, K.** Hasle have a long tradition for producing highly alkali resistant refractory castables / K. Butzbach // Hasle Refractories. — 2019. <https://hasle-refractories.com/?s=alkali+resistant+refractory>.
8. **Boris, R.** The investigation on the structure and properties of medium cement refractory castable with clinker aggregate / R. Boris // Doctoral dissertation. — Vilnius : Technika, 2016. — P. 104.
9. **Didier-Werke, A.-G.** Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merktale/A.-G. Didier-Werke//Wiesbaden.—1989.—P.103.
10. **Luis, A.-M.-S.** Potassium vapor attack in refractories of the alumina-silica system / A.-M.-S. Luis, L. Elson, A.-V. Jose // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1413–1416. doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05214.x.
11. **Carlborg, M.** Reactions between ash and ceramic lining in entrained flow gasification of wood-exposure studies and thermodynamic considerations / M. Carlborg, D. Boström, M. Öhman, R. Backman // 21st European Biomass Conference and Exhibition. — 2013. — P. 446–449.
12. **Sadik, C.** Recent advances in silica-alumina refractory : a review / C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane // Journal of Asian Ceramic Societies. — 2014. — Vol. 2. — P. 83–96. doi.org/10.1016/j.jascer.2014.03.001.
13. Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau. Refractory Engineering: materials, design, construction. 3st completely revised edition. — Published by Vulkan Verlag. — 2016. — P. 670.
14. **Boris, R.** Study of alkali resistance of refractory materials used in boilers operating on wood fuel / R. Boris, V. Antonovič, J. Kerienė [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 651–654. doi 10.1007/s11148-017-0039-6.
15. **Борис, Р.** Исследование щелочной стойкости огнеупорных материалов, используемых в котлах, работающих на древесном топливе / Р. Борис, В. Антонович, Я. Керене [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 42–45.
16. **Alibasic, E.** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran, A. Yiakoumi // 57th International Colloquium on Refractories, Eurocongress, Aachen. — 2014. — P. 67–69.
17. **Scudeller, L.-A.-M.** Potassium vapor attack in refractories of the alumina-silica system / L.-A.-M. Scudeller, E. Longo, J.-A. Varela // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 36. — P. 733–740.
18. **Jesse, J.** Phase diagrams in advanced ceramics. The use of phase diagrams to predict alkali oxide corrosion of ceramics / J. Jesse, Jr. Brown // Phase Diagrams in Advanced Ceramics. — 1995. — P. 43–83.
19. **Kim, Dong-Geun.** Thermodynamic optimization of the K₂O–Al₂O₃–SiO₂ system / D.-G. Kim, B. Konar, I.-H. Jung // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 16712–16724. doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.099.
20. **Madej, D.** Fundamental investigations on the high temperature corrosion of ZrSiO₄-containing andalusite refractories in cement kiln preheater / D. Madej, J. Szczerba // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36. — P. 875–883. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.049.
21. **Geith, M.** Special impregnation of alumina bricks to increase the alkali resistance / M. Geith, C. Majcenovic, A. Wiry // RHI Refractories. — 2001. — Vol. 54, № 11. — P. 638–645. ■

Получено 21.09.21

© В. Антонович, П. Зданиявичус,
Р. Мачюлайтис, Р. Стонис,
Р. Борис, Ю. Малайшкене, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISSN 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИКЕ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

14–15 января 2022 г.

Рим, Италия



www.waset.org