



Р. Борис, д. т. н. В. Антонович (✉), д. х. н. Я. Керене, д. т. н. Р. Стонис,
А. Куджма, П. Зданявичус

Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.762.1"401.7"

ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ СТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОТЛАХ, РАБОТАЮЩИХ НА ДРЕВЕСНОМ ТОПЛИВЕ*

С использованием методики ASTM C 454–83 проведены исследования щелочной стойкости различных огнеупоров (шамотного кирпича, традиционного и среднецементного шамотного бетона), наиболее часто применяемых в энергетических котлах, работающих на древесном топливе. Исследовали также стойкость разработанного авторами среднецементного бетона с заполнителем, изготовленным из клинкера марки Gorkal-50 (производство завода «Gorka», Польша), к воздействию щелочи. Установлено, что использование молотой добавки кварцевого песка значительно увеличивает стойкость исследуемого бетона к воздействию щелочной соли (в работе использовали K_2CO_3) при 1100 °С. Показано, что исследуемая добавка при воздействии щелочи способствует образованию защитного слоя, который препятствует проникновению продуктов разложения K_2CO_3 в структуру материала.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, жаростойкий бетон, клинкерный заполнитель, щелочная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Замечено, что в котлах, работающих на древесном топливе, огнеупорные материалы футеровки подвержены значительным термическим, механическим и химическим нагрузкам [1]. Довольно часты случаи, когда происходит неожиданное разрушение футеровки после 6–8 мес ее эксплуатации [2, 3]. Такое разрушение материала происходит из-за комплексного воздействия следующих факторов: высокой температуры, химического воздействия продуктов сгорания древесного топлива, абразивного воздействия твердых частиц (в котлах с «кипящим» слоем или имеющих систему обдувки труб), термических ударов при частых пусках-остановках котла для его очистки от золы.

Разрушение футеровки часто наблюдается при использовании древесного топлива, содержащего увеличенное количество щелочных (K, Na) соединений. При горении такого топлива K и Na выделяются в парообразном состоянии. Они реагируют с другими продуктами горения топлива, образуя щелочные соединения, воздействующие на материал футеровки. Щелочная коррозия материала, вызванная взаимодействием с древесной золой, часто становится одной из основных причин быстрого разрушения алюмо-

силикатных огнеупорных материалов. При прилипанию золы к поверхности алюмосиликатного огнеупорного материала происходит реакция между минералами огнеупора и щелочными соединениями. В результате щелочной реакции образуются: кальсилит $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, минералы полевых шпатов и др. [4–6]. Образование такого рода минералов происходит с увеличением объема минералов на 15–30 %, а иногда — даже на 55 %. Это вызывает появление напряжений в материале огнеупора, происходит его растрескивание, что ведет к так называемому щелочному взрыву [7].

Для затруднения проникновения щелочи в алюмосиликатный материал предлагается обогащать его диоксидом кремния SiO_2 [4]. При воздействии щелочи на поверхности модифицированного материала образуется слой стекла большой вязкости, который препятствует дальнейшему проникновению щелочи вглубь материала. В некоторых работах показано, что применение добавок карбидкремниевых заполнителей [8, 9] также увеличивает стойкость алюмосиликатного бетона к воздействию щелочных солей.

Клинкерный кальций алюминатный заполнитель в жаростойких бетонах применяется крайне редко, хотя такие бетоны обладают хорошей стойкостью к истиранию [10]. Исследования, проведенные в работах [11, 12], показали, что кальций алюминатный заполнитель нестойк к воздействию щелочей при 1100 °С. Установлено [12], что расширение образцов, изготовленных из различных кальций алюминатных фаз (C_3A , CA , CA_2), при взаимодействии с K_2O составляет 2–3 %, расширение образцов из C_6A — 15 %.

* По материалам Международной конференции огнеупорников и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва).



В. Антонович
E-mail: valentin@centras.lt

Цель данной работы — исследование стойкости к воздействию щелочной соли алюмосиликатных материалов, наиболее часто применяемых в котлах, работающих на древесном биотопливе, а также разработанного нами алюмосиликатного бетона с клинкерным заполнителем, модифицированного молотой добавкой кварцевого песка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали шамотный кирпич (ШК) и традиционный шамотный бетон (ШБ), в настоящее время наиболее часто применяемые в котлах, работающих на древесном биотопливе, и разработанный нами бетон с клинкерным заполнителем без добавки молотого кварцевого песка КБ-0 и с добавкой его в количестве 2,5 и 5 % (КБ-2,5 и КБ-5). Основные характеристики исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Для испытаний стойкости материалов к воздействию соли калия K_2CO_3 использовали методы «тигля» и «таблетки».

Для испытаний методом «тигля», используя методику ASTM C 454–83, изготовили образцы размером 70×70×70 мм (в случае кирпича 60×60×60 мм) с цилиндрическим отверстием диаметром 20 мм и глубиной 20 мм. Высушенные при 110 °С и обожженные при 1100 °С образцы с заполненными солью K_2CO_3 (9 г) отверстиями затем обжигали при 1100 °С в течение 5 ч. Степень разрушения образцов определяли визуально после многочисленного повторения теста до возникновения микротрещин. Часть образцов разрезали по оси цилиндрического отверстия и в срезе анализировали слой материала, изменившийся под воздействием щелочи.

Для оценки коррозионной стойкости исследуемых материалов методом «таблетки» обожженные при 1100 °С образцы дробили, мололи и просеивали через сито с размером ячейки 0,063 мм. Приготовленный порошок смешивали с K_2CO_3 в таком количестве, чтобы содержание K_2O в смеси

составляло 10 %. Из гомогенизированной смеси под давлением 180 кН прессовали таблетки диаметром 38 и высотой 5 мм. Таблетки обжигали при 1100 °С в течение 10 ч, а после их охлаждения до комнатной температуры, снова мололи и просеивали через вышеупомянутое сито. Фазовый состав таким образом полученных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, используя $Cu K_\alpha$ -излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты макроскопической оценки образцов, исследованных методом «тигля», представлены в табл. 2.

Установлено, что в образцах шамотных материалов (кирпича и бетона) трещины шириной >0,4 мм появились после первого цикла нагрева-охлаждения при воздействии K_2CO_3 (рис. 1, а, в), а после второго цикла они разрушились на несколько фрагментов. Анализ поверхности среза, сделанного по оси цилиндрического отверстия образцов этих материалов после первого цикла, показывает, что продукты разложения K_2CO_3 при нагреве и выдержке при 1100 °С легко проникают вглубь материала в нижней части цилиндрического отверстия: толщина слоя материала, изменившегося из-за воздействия щелочи, в нижней части отверстия шамотного кирпича составляет около 15 мм, шамотного бетона — около 11 мм (рис. 1, б, г).

Образцы разработанного нами бетона с клинкерным заполнителем без добавки молотого кварцевого песка КБ-0 разрушились на несколько фрагментов после 3 циклов. А вот стойкость к воздействию щелочи бетона, имеющего в своем составе добавку молотого кварцевого песка (образцы КБ-2,5 и КБ-5), больше, чем не имеющего этой добавки бетона (КБ-0), и намного больше исследованных в работе шамотных материалов. Образцы КБ-2,5 и КБ-5 с добавкой молотого кварцевого песка разрушились соответственно только после 6 и 8 циклов (см. табл. 2).

Анализ среза образца бетона КБ-0 показал, что продукты разложения K_2CO_3 проникают вглубь структуры этого бетона аналогично тому, как это произошло с образцами шамотного материала. Толщина слоя, изменившегося из-за воздействия щелочи, уже после первого цикла нагрева-охлаждения этого бетона составила около 10 мм (см. рис. 2, а). В образцах бетона КБ-5 с добавкой молотого кварцевого песка в количестве

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов

Показатели	Материал				
	ШК	ШБ	КБ-0	КБ-2,5	КБ-5
Содержание основных компонентов, %:					
Al ₂ O ₃	42,0	45,7	42,9	41,8	40,9
SiO ₂	38,8	43,6	25,5	27,3	29,0
CaO	—	7,6	27,3	26,6	26,0
Температура применения, °С	1450	1500	1320	1350	1370
Предел прочности при сжатии ^{*1} , МПа	45	53	115	115	114
Открытая пористость ^{*1} , %	19	27,4	14	14	14
Плотность ^{*1} , кг/м ³	2250	2070	2460	2450	2420
Термическая стойкость ^{*2} (950 °С - вода), теплосмены	16	19	13	10	8
Абразивная стойкость ^{*1} , см ³	—	—	4,2	4,4	4,5

^{*1} Для бетонов после обжига при 1100 °С.

^{*2} Для бетонов после предварительного обжига при 950 °С.

Таблица 2. Макроскопическая оценка образцов после коррозионного теста методом «тигля»

Количество циклов	Материал				
	ШК	ШБ	КБ-0	КБ-2,5	КБ-5
Вызвавших появление трещин шириной >0,4 мм	1	1	1	3	5
Вызвавших разрушение образца на 2 и более кусков	2	2	3	6	8

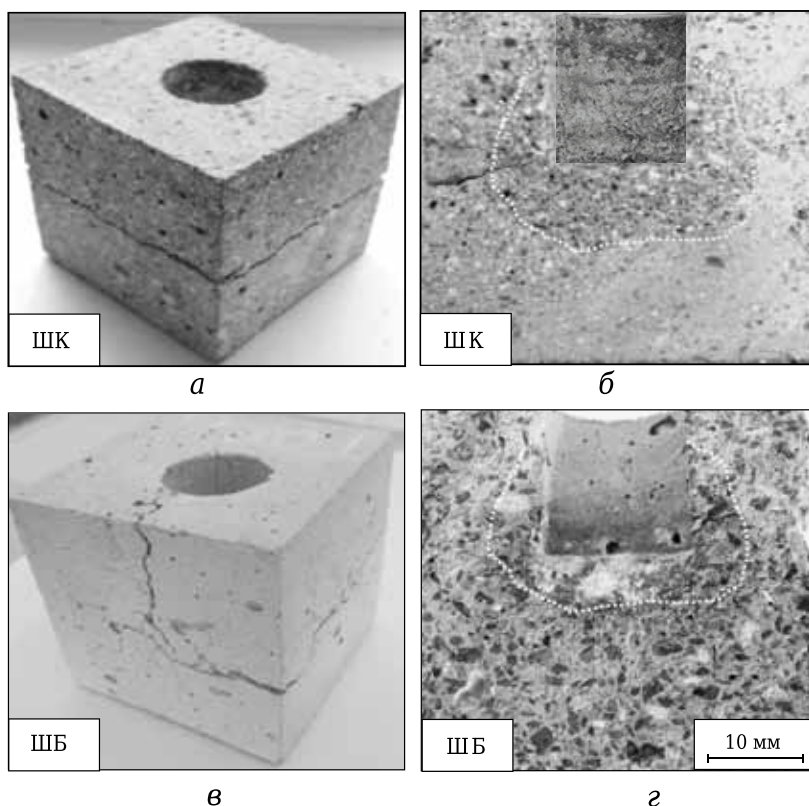


Рис. 1. Образцы ШК (а) и ШБ (в) после появления трещин шириной $>0,4$ мм; вид среза, сделанного по оси цилиндрического отверстия образцов ШК (б) и ШБ (г) после одного цикла испытания

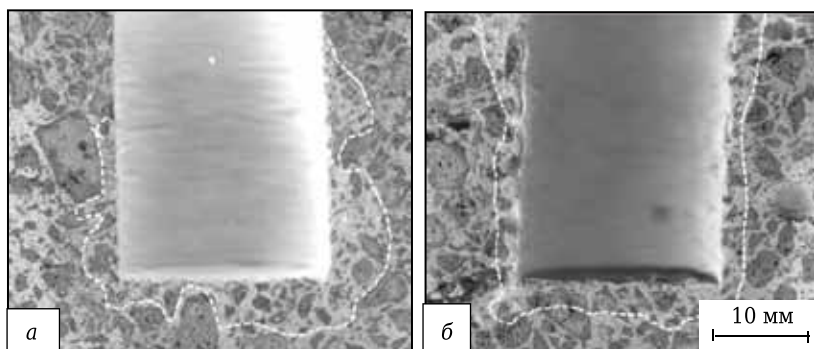


Рис. 2. Вид среза, сделанного по оси цилиндрического отверстия образцов бетонов КБ-0 и КБ-5 после их испытания: а — КБ-0 после 1 цикла; б — КБ-5 после 3 циклов

5 % даже после 3 циклов испытания толщина слоя материала, изменившегося из-за воздействия щелочи, только около 2–3 мм, исключение составляли некоторые участки с толщиной слоя до 8 мм (рис. 2, б). На рис. 2, б отчетливо видно, что толщина этого слоя по всем краям цилиндрического отверстия почти одинакова.

Результаты исследования бетона с добавкой молотого кварцевого песка, свидетельствуют о том, что увеличение стойкости к воздействию щелочи было вызвано торможением проникновения продуктов разложения K_2CO_3 вглубь материала. Это может быть связано с образованием слоя повышенной плотности при реакции продуктов разложения K_2CO_3 с кварцевым песком.

Результаты рентгенографического анализа образцов ШК, ШБ, КБ-0 и КБ-5 после обжига при $1100^\circ C$ и после испытания стойкости материалов к воздействию соли калия при той же температуре методом «таблетки» представлены в табл. 3. После обжига при $1100^\circ C$ в составе шамотного кирпича идентифицированы анортит, муллит и кристобалит; в составе шамотного бетона — геленит, муллит, кварц и гематит. После испытания этих алюмосиликатных материалов на воздействие соли калия в их составе обнаружены продукты щелочной коррозии — минералы полевого шпата и лейцит. Анализ результатов испытания жаростойких бетонов с клинкерным заполнителем без добавки и с добавкой молотого кварцевого

Таблица 3. Фазовый состав исследуемых материалов после их обжига при $1100^\circ C$ и после испытания на стойкость к воздействию щелочи методом «таблетки»

Материал	Способ обработки	Результаты рентгенографического фазового анализа
ШК	—	Анортит $CaAl_2Si_2O_8$, муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кристобалит SiO_2
	Воздействие K_2CO_3	Анортит $CaAl_2Si_2O_8$, муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кристобалит SiO_2 , полевой шпат $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$
ШБ	Обжиг при $1100^\circ C$	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кварц SiO_2 , гематит Fe_2O_3
	Воздействие K_2CO_3	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кварц SiO_2 , гематит Fe_2O_3 , полевой шпат $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$
КБ-0	Обжиг при $1100^\circ C$	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит Ca_2 , анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3
	Воздействие K_2CO_3	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит Ca_2 , анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3 , лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$
КБ-5	Обжиг при $1100^\circ C$	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит Ca_2 , анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3
	Воздействие K_2CO_3	Геленит $Ca_2Al[AlSiO_7]$, гроссит Ca_2 , анортит $CaAl_2Si_2O_8$, корунд Al_2O_3 , лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$

песка (КБ-0 и КБ-5) методом «таблетки» показывает, что в составе бетонов также присутствует продукт щелочной коррозии — лейцит.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследованные материалы неустойчивы к воздействию соли калия. Добавка молотого кварцевого песка замедляет проникновение продуктов разложения соли карбоната калия в структуру бетона с клинкерным заполнителем, по-видимому, из-за образования при 1100 °С вязкой жидкой фазы. Она заполняет поверхностные поры и формирует слой, тормозящий проникновение щелочных соединений вглубь образца. Поэтому разрушение образцов бетона с клинкерным заполнителем, которое происходит из-за образования продуктов щелочной коррозии, разных коэффициентов теплового расширения исходного материала и наличия зон, насыщенных щелочным расплавом, в случае бетона с добавкой молотого кварцевого песка происходит значительно позже (после 8 циклов, см. табл. 2).

Библиографический список

1. **Klinger, W.** Application concepts of shaped and unshaped refractories for combustion plants / W. Klinger, W. Weber, H. Zimmermann // Unitecr. — 2007. — P. 440–443.
2. **Антонович, В.** Исследование структуры и фазового состава огнеупорного материала футеровки котла, работающего на твердом биотопливе / В. Антонович, Я. Керене, Р. Стонис [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 38–43.
3. **Antonovič, V.** Study of the structure and phase composition of the refractory comprising the lining of a boiler operating on solid biofuel / V. Antonovič, Ya. Kerienė, R. Stonys [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 188–193.
4. **Kerienė, J.** Action of the products of biofuel combustion on the phase composition and structure of refractory material / J. Kerienė, R. Boris, V. Antonovič, R. Stonys, J. Škamat // Glass and ceramics. — 2016. — Vol. 72, № 9/10. — P. 345–350.
5. **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, Eurogress. — 2014. — P. 67–69.
6. **Tassot, P.** New refractory solutions for the cement industry / P. Tassot, M. Webb-Janich, M. Hawecker // Proceedings in Unitecr. — 2003. — P. 35–38.
7. **Scudeller, L. A. M.** Potassium vapour attack in refractories of the alumina-silica system / L. A. M. Scudeller, E. Longo, J. A. Varela // Journal of the American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1413–1416.
8. **Рочка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн и др., под ред. Г. Рочка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — P. 392.
9. **Szczerba, J.** Badania oddziaływania soli alkaliów na beton wysokoglinowy bez i z dodatkami / J. Szczerba, A. Boczoń, B. Studencka // Ceramika. — 2005. — Vol. 88. — P. 158–172.
10. **Dominguez, I. R.** Build-up formation and corrosion of monolithic refractories in cement kiln preheaters / I. R. Dominguez, J. Gómez-Millán, M. Alvarez [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 1879–1885.
11. **Денисов, Д. Е.** Абразивостойкие огнеупорные бетоны и футеровки / Д. Е. Денисов, А. Б. Жидков, В. В. Власов // Промышленная энергетика. — 2005. — Vol. 8. — С. 11–16.
12. **Fischer, U.** Corrosion problems of refractories due to the use of secondary fuels / U. Fischer, C. G. Aneziris, E. Schlegel // Refractories Manual. — 2008. — P. 28–33.
13. **Holscher, T.** Alkali salt corrosion of calcium silicates / T. Holscher, E. Schlegel, H. J. Schneider, C. G. Aneziris // Proceeding of Unitecr 2015 — 14th Biennial Worldwide Congress. Proceedings. — 2015. — Vol. 276. — P. 4. ■

Получено 06.04.16

© П. Борис, В. Антонович, Я. Керене,
Р. Стонис, А. Куджма, П. Зданиявичус, 2016 г.