Д. т. н. **В. Антонович** (✉), д. х. н. **Я. Керене**, д. т. н. **Р. Стонис**, **Р. Борис**, д. т. н. **Е. Шкамат**

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

УДК 666.974.2:666.762.1].017:620.178.16

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА ФУТЕРОВКИ КОТЛА, РАБОТАЮЩЕГО НА ТВЕРДОМ БИОТОПЛИВЕ*

Проведен анализ структуры и фазового состава алюмосиликатного огнеупорного материала разрушенной футеровки энергетического котла, работающего на биотопливе, современными методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и рентгенографического фазового анализа. На основании результатов исследования изменений в микроструктуре и фазовом составе установлен наиболее вероятный механизм разрушения материала.

Ключевые слова: *алюмосиликатный огнеупор, биотопливо, разрушение, структура, «щелочной взрыв».*

ВВЕДЕНИЕ

Расширение применения возобновляемых источников энергии — приоритетное направление в развитии энергетической отрасли стран и регионов, не располагающих собственными ископаемыми топливными ресурсами. Так, согласно планам [1, 2] в Литве к 2020 г. доля возобновляемых источников энергии должна составить не менее 60 % от всей централизованно поставляемой тепловой энергии и не менее 80 % в домашних хозяйствах. При этом наиболее распространенными и перспективными попрежнему являются различные виды твердого биотоплива: древесина (дрова, щепа, опилки, сучья и кора деревьев, отходы деревоперерабатывающей промышленности), солома, торф и др.

Наиболее частая проблема при использовании различных агрегатов, работающих на таком топливе, преждевременное разрушение огнеупорного материала футеровки топочной камеры. Многочисленные наблюдения показывают, что для биотопливных агрегатов, футеровка которых выполнена из традиционных шамотных материалов (кирпича или бетона), эксплуатационный период в 2–3 раза короче по сравнению с агрегатами, использующими газ или мазут. Высокие температуры, частые термические удары, коррозия, вызванная взаимодействием со шлаком, абразивное воздействие твердых частиц и другие факторы являются причинами быстрого разрушения огнеупорных материалов в целом. В случае использования твердого биотоплива образующиеся продукты горения дополнительно отрицательно влияют на долговечность используемых огнеупоров.

Наличие щелочных соединений калия и натрия в продуктах горения биотоплива может вызывать процессы химической коррозии, формирование новообразований, растворение и снижение когезионной прочности материала футеровки. Хорошо известна щелочная коррозия огнеупоров в шахте доменной печи [3]. В редукционной среде доменной печи щелочные примеси из технологического сырья испаряются, накапливаются в огнеупорном материале и реагируют с ним. В результате щелочной реакции образуются следующие соединения: кальсилит $(K,Na)_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$, полевой шпат $(K,Na)_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$ и др. Такие же процессы химической коррозии наблюдаются и в аппаратах, использующих альтернативное топливо (различные отходы) [4].

В некоторых случаях разрушение жаростойкого бетона происходит из-за карбонизации гидратов кальцийалюминатного цемента [5–7]. Известно, что после запуска печи в эксплуатацию огнеупорный бетон прокаливается при высокой температуре и в нем практически не остается гидратов алюминатного цемента, которые могли бы карбонизироваться. Однако в продуктах горения древесины образуется до 25 % H_2O и до 15 % CO_2. При определенных условиях (частых остановках и охлаждении футеровки) возможна повторная гидратация минералов цемента с последующей их карбонизацией под воздействи-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).

✉
В. Антонович
E-mail: valentin.antonovic@vgtu.lt

ем продуктов горения: CO_2, H_2O, KOH и NaOH. Проведенные эксперименты [8] показали, что многократное чередование процессов дегидратации, повторной гидратации и карбонизации, сопровождающееся изменениями объемов минералов, вызывает разрушение жаростойкого бетона.

Поскольку механизм разрушения материала футеровки может изменяться в зависимости от конкретных условий и преобладающих нагрузок (механических, термических, химических), проблема подбора огнеупорного материала, наиболее соответствующего определенным условиям службы, вполне актуальна. С этой точки зрения несомненную практическую пользу и научный интерес могут представлять исследования механизма и причин разрушения огнеупорных материалов, изготовленных различными способами и имеющих различный химический состав, при их эксплуатации в зоне горения твердого биотоплива.

Цель данной работы — выявление причин быстрого разрушения алюмосиликатных материалов (шамотного бетона и муллитового кирпича) в энергетических котлах, работающих на твердом биотопливе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали материалы из двух энергетических котлов, использованных в арочной конструкции, — шамотный бетон (I) и муллитовый кирпич (II). В обоих котлах, работающих на древесной щепе, после 6 мес эксплуатации произошло разрушение материала и частичное обрушение отдельных пролетов арочной конструкции. Декларируемая рабочая температура в котлах 1000 °С, максимально возможная 1200 °С. Основные характеристики исследуемых материалов приведены в таблице.

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходных (неэксплуатировавшихся) материалов. В обожженном при 1000 °С шамотном бетоне (см. рис. 1, *а*) идентифицированы муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, кварц SiO_2, геленит $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$, гематит Fe_2O_3, анортит $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, гроссит $CaO{\cdot}2Al_2O_3$ и тридимит SiO_2. В структуре муллитового кирпича (см. рис. 1, *б*) идентифицированы муллит, корунд Al_2O_3, кварц и кристобалит SiO_2.

Характеристика исследуемых материалов

Показатели	Шамотный бетон	Муллитовый кирпич
Массовая доля, %:		
Al_2O_3	30	61
SiO_2	49	34
Температура применения, °С	1250	1550
Предел прочности при сжатии, МПа	50*	80
Кажущаяся плотность, кг/м^3	1900*	2500

* После обжига при 1200 °С.

Для установления фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр «SmartLab (Rigaku)» с вращающимся медным анодом мощностью 9 кВт; излучение Cu K_α, λ = 0,154180 нм. Анализ рентгенограмм выполняли с использованием базы данных PDF-4+(2013). Исследования микроструктуры материалов и их локальный рентгеноспектральный элементный анализ (рентгеновский микроанализ) проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7600F фирмы JEOL, имеющего приставку для рентгеновского микроанализа — энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) Inca Energy 350, оснащенный кремниевым дрейфовым детектором X-Max20 фирмы «Oxford Instruments». Исследовали поверхность скола материала, предварительно покрытую токопроводящим слоем золота в вакуумной напылительной установке QUORUM Q150R ES. Микроструктуру изучали при ускоряющем напряжении 4 кВ с использованием детекторов сигналов вторич-

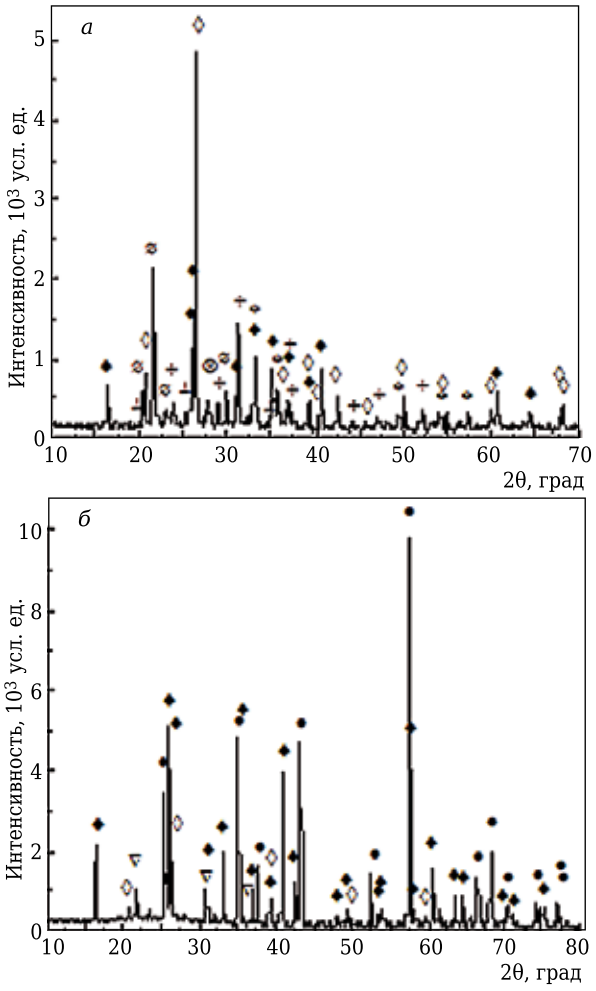

Рис. 1. Рентгенограммы исходных материалов: *а* — шамотный бетон (I) после обжига при 1000 °С; *б* — муллитовый кирпич (II); ♦ — муллит; ● — корунд; ◊ — кварц; ▽ — кристобалит; + — геленит; * — гематит; ⊗ — анортит; ⊥ — гроссит; ⊘ — тридимит

ных SE и отраженных BS электронов (*r*-фильтр: 50 % SE / 50 % BS). Рентгеновский микроанализ проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ с использованием программного обеспечения INCA (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования причин разрушения шамотного бетона

Фрагмент бетонного блока из разрушившейся конструкции арки показан на рис. 2. Поверхность образца покрыта слоем шлака, который образовался в результате оплавления частиц золы, прилипших к поверхности бетона. Указывается [9], что температура размягчения и оплавления древесной золы 1200–1250 °С. Исходя из этого, можно предположить, что котел работал на максимально заявленных температурах эксплуатации аппарата (1200 °С), близких к максимальной температуре применения использованного шамотного бетона (см. таблицу).

При рассмотрении поперечного излома образца бетона (см. рис. 2) легко различимы две характерные зоны материала: располагающийся под слоем шлака поверхностный пористый слой бетона серого цвета толщиной ~20 мм (см. рис. 2, I-1) и остальная визуально плотная и спекшаяся часть материала, обладающая ярким красноватым оттенком (см. рис. 2, I-2). Отчетливо заметны трещина и расслоение материала по границе слоев.

Результаты рентгенографического фазового анализа образовавшихся слоев бетона представлены на рис. 3. На рентгенограмме плотного материала слоя I-2 (рис. 3, *б*), расположенного на глубине 30 мм от рабочей поверхности, преобладают пики анортита и муллита, а также менее интенсивные пики кварца и гематита. По сравнению с результатами рентгенографического фазового анализа образца, обожженного при 1000 °С и исходного (см. рис. 1, *а*), в фазовом составе глубинных слоев (I-2) образца бетона после службы отсутствуют геленит и гроссит. Эти различия возможны из-за разной температуры обжига образцов бетона.

На рентгенограмме (см. рис. 3, *а*) поверхностного слоя бетона (I-1), находящегося в непосредственном контакте с образовавшимся шлаком, идентифицированы анортит, муллит и продукт коррозионного процесса (реакции калия с алюмосиликатами) лейцит $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$.

Методом рентгеновского микроанализа в этом слое образца установлена высокая концентрация калия (~14 %), многократно превышающая среднюю концентрацию калия в глубинном слое I-2 материала (~ 0,6 %).

Очевидно, что изменение фазового состава в поверхностном слое образца вызывает изменения микроструктуры материала. Это наглядно показали результаты микроструктурных исследований. Установлено, что находящийся в слое I-2 материал обладает довольно плотной структурой (рис. 4, *а*) с наличием большого количества мелких игольчатых кристаллов, дислоцированных в стеклофазе (рис. 4, *б*). Методом рентгеновского микроанализа в игольчатых кристаллах обнаружены Al, Si и O в соотноше-

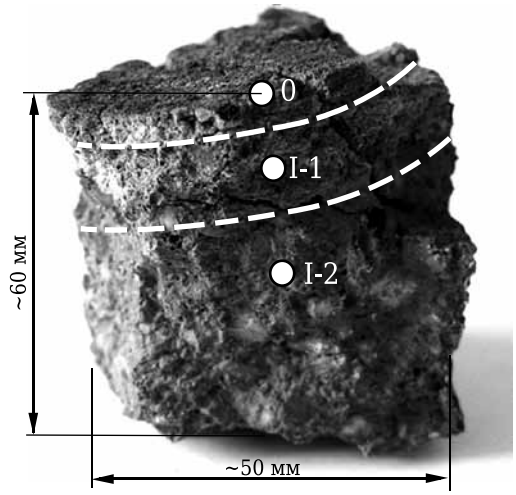

Рис. 2. Образец шамотного бетонного блока с точками выемки проб в слоях I-1 и I-2; 0 — слой шлака; пунктирные линии — примерные границы между слоями материала и шлаком

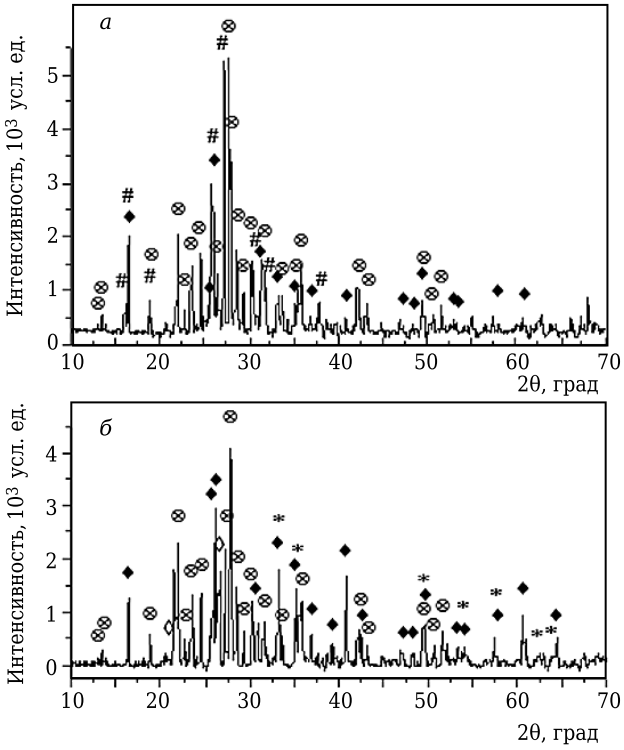

Рис. 3. Рентгенограммы проб из зон I-1 (*а*) и I-2 (*б*) бетонного блока: ♦ — муллит; ◊ — кварц; ⊗ — анортит; # — лейцит; * — гематит

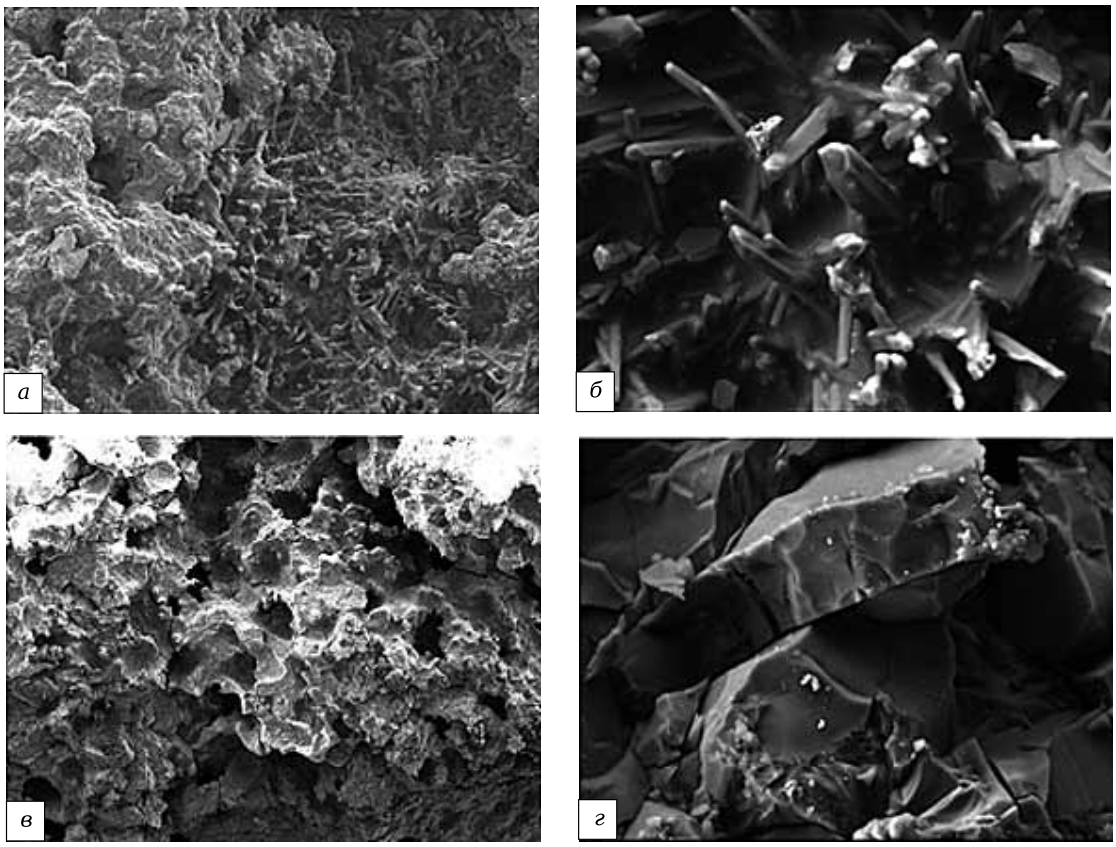

Рис. 4. Микроструктура бетона в слоях I-2 (*а*, *б*) и I-1 (*в*, *г*); увеличение: *а* — ×500; *б* — ×3000; *в* — ×85; *г* — ×3000

нии, позволяющем утверждать, что это муллит. В то же время в насыщенной калием зоне I-1 обнаружены существенные микроструктурные изменения (рис. 4, *в*, *г*): в ней преобладает стекловидное вещество с большим количеством пор (рис. 4, *в*). По нашему мнению, при оплавлении золы и образовании шлака на поверхности бетона калий из шлака легко проник в его структуру и начал реагировать с алюмосиликатами, что вызвало расслоение в поверхностных слоях бетонной футеровки. Фактором, ускорившим разрушение бетона, послужила рабочая температура в аппарате, близкая к максимальной температуре применения использованного в футеровке шамотного бетона.

Результаты исследования причин разрушения муллитового кирпича

Использование в арочной конструкции энергетического котла материала более высокого класса — муллитового огнеупорного кирпича с температурой применения 1500 °С — также не принесло положительных результатов: как и в случае шамотного бетона, произошло быстрое разрушение материала.

Исследуемый образец разрушившегося муллитового кирпича показан на рис. 5. На поверхности так же, как и в первом случае, наблюдается образование слоя шлака и двух характерных слоев: поверхностного (II-1) глубиной примерно

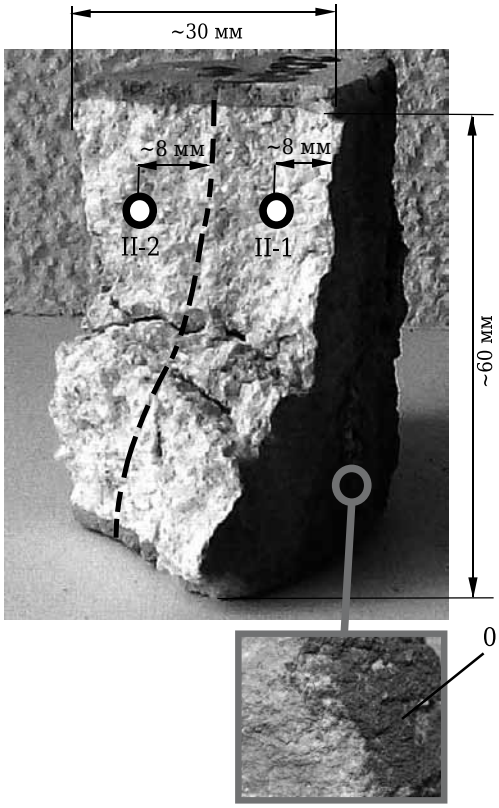

Рис. 5. Образец муллитового огнеупорного материала с точками выемки проб в слоях II-1 и II-2; 0 — слой шлака; пунктирной линией отмечена примерная граница между слоями

до 20 мм, который имеет темный (красноватый) оттенок, и более глубокого светлого слоя (II-2).

Рентгенографическим фазовым анализом установлено, что основу материала в слое II-2 составляют муллит, кварц, кристобалит и корунд (рис. 6, *б*), что соответствует рентгенограмме исходного материала (см. рис. 1, *б*). Отсутствие серьезных фазовых превращений свидетельствует о том, что материал этого слоя остался практически неповрежденным. На рентгенограмме материала слоя II-1 отчетливо видно значительное увеличение интенсивности отражений, свойственных муллиту, и дополнительно к минералам, находящимся в слое II-2, идентифицирован лейцит. Концентрация калия в поверхностном слое II-1 ~22 %, в неповрежденной части (II-2) ~ 1,5 %.

Установлено, что находящийся в слое II-2 неповрежденный материал обладает очень плотной структурой (рис. 7, *а*) с наличием игольчатых кристаллов муллита и октаэдрами кристобалита (рис. 7, *б*). В поверхностном слое II-1 обнаружены существенные микроструктурные изменения (рис. 7, *в*): преобладает рыхлая структура, состоящая из хаотично ориентированных крупных фрагментов (рис. 7, *г*).

Таким образом, независимо от качества алюмосиликатного материала, продукты сгорания биотоплива, представляющие собой соединения калия, реагируют с минералами материала такого типа, и образуется новый

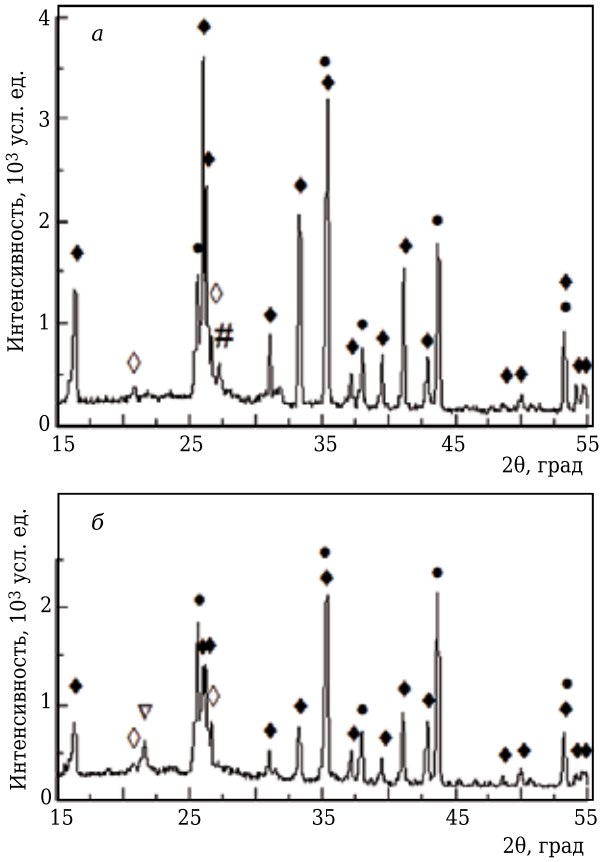

Рис. 6. Рентгенограммы огнеупорного материала слоев II-1 (*а*) и II-2 (*б*): ◆ — муллит; ● — корунд; ◊ — кварц; ▽ — кристобалит; # — лейцит

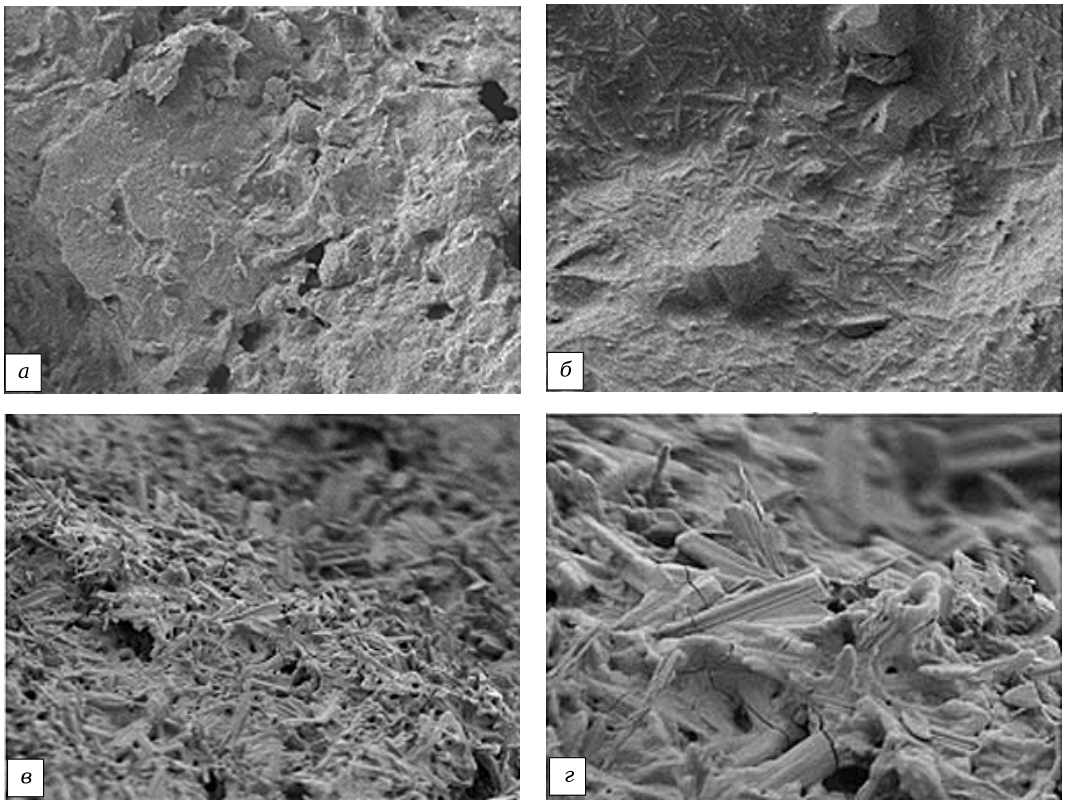

Рис. 7. Микроструктура муллитового огнеупорного материала, эксплуатированного в зонах II-2 (*а*, *б*) и II-1 (*в*, *г*); увеличение: *а*, *в* — ×1000, *б* — ×10000, *г* — ×3000

минерал — лейцит. Это вызывает так называемый щелочной взрыв [10, 11] — формирование более рыхлой структуры и микротрещин, что, в свою очередь, способствует дальнейшему проникновению соединений калия в более глубокие слои огнеупора и продолжению процессов химической коррозии. В настоящей работе это хорошо прослеживается при исследовании муллитового огнеупора. В случае с шамотным бетоном процесс химической коррозии совпал с возможным превышением температуры применения использованного в футеровке бетона, поэтому наблюдаемый характер разрушения — увеличение стеклофазы и расслоение материала из-за возникающих термических деформаций.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что условия службы энергетического котла, при которых на поверхности огнеупора образуется содержащий соединения калия шлак, и продолжительная работа агрегата при максимально возможных температурах службы огнеупоров футеровки ускорили процесс химической коррозии использованных алюмосиликатных материалов, произошло быстрое частичное разрушение арочных пролетов в энергетическом котле. Для предотвращения быстрого разрушения материала футеровки котлов, работающих на твердом биотопливе, нельзя допускать при их эксплуатации образования шлаков или применять в рабочем слое футеровки материалы, стойкие к щелочному воздействию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов, полученных при исследовании изменения фазового состава и микроструктуры алюмосиликатных материалов в виде муллитового огнеупора и шамотного бетона, и соответствующих литературных данных можно утверждать, что основной причиной разрушения огнеупоров во время эксплуатации агрегатов, работающих на твердом биотопливе, является химическая коррозия материала вследствие реакции соединений калия из золы и шлака с алюмосиликатами огнеупоров футеровки энергетического котла.

* * *

Авторы благодарят научный центр строительной инженерии Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса за использование научного оборудования центра.

Библиографический список

1. Закон Литовской Республики об энергетике, основанной на возобновляемых ресурсах № XI-1375 (Žin., 2011, № 62-2936) // Государственный вестник. — 2011. — № 05-24.

2. Энергетика Литвы 2011. Институт энергетики Литвы, 2012, 20 с.

3. ***Nishikawa, A.*** Technology of monolithic refractories / *A. Nishikawa* // Plibrico Japan CO. Ltd., Tokyo, Japan, 1984. — P. 225–227.

4. ***Alibasic, E.*** Design of castables and their relevance to alkali resistance applications / *E. Alibasic, J. Oldin, S. Kannabiran* // EUROGRESS, September 24–25, 2014, Aachen, Germany. — P. 67–69.

5. ***Sakamoto, S.*** Carbonation of alumina cement-bonded castable refractories / *S. Sakamoto, E. Kudo* // J. of Tech. Assoc. of Refract. (Япония). — 2000. — № 23. — P. 18–23.

6. ***Blenkinsop, R. D.*** The carbonation of high alumina cement / *R. D. Blenkinsop, B. R. Currel, H. G. Midgley* [et al.] // Cem. Concr. Res. — 1985. — Vol. 2, № 15. — P. 276–284.

7. ***Puertas, F.*** Influence of KOH solution on the hydration and carbonation of high alumina cement mortars / *F. Puertas, L. Fernandes-Carrasco, M. Blanco-Varela* [et al.] // J. of Mater. Sci. — 1996. — № 31. — P. 2819–2827.

8. ***Pundienė, I.*** Carbonation of alumina cement-bonded conventional refractory castable in fire-place / *I. Pundienė, S. Goberis, V. Antonovič* [et al.] // Material Science. — 2006. — Vol. 4, № 12. — P. 333–337.

9. ***Vares, V.*** Manual for biofuel users / *V. Vares, Ü. Kask, P. Muiste* [et al.]. — Tallinn : Tallinn University of Technology: TUT Press, 2005. — 178 p.

10. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник // Воздействие щелочных оксидов / под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — С. 274–275.

11. ***Scudeller, L. A. M.*** Potassium vapour attack in refractories of the alumina–silica system / *L. A. M. Scudeller, E. Longo, J. A. Varela* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73, № 5. — P. 1413–1416. ■

Получено 29.01.15
© В. Антонович, Я. Керене, Р. Стонис, Р. Борис, Е. Шкамат, 2015 г.