



**VILNIUS
TECH**

Statybinių medžiagų
institutas

BIOKURO KATILŲ IŠKLOJŲ UGNIAI ATSPARIŲ MEDŽIAGŲ ŠARMINĖ KOROZIJA

Apžvalga ir rekomendacijos

Lietuvos šilumos tiekėjų asociacijai (LŠTA)

Rengėjai:

dr. Rimvydas Stonys
dr. Valentin Antonovič

Tyrimus finansavo:

Lietuvos Mokslo Taryba
sutarties numeris S-MIP-19-41

Vilnius, 2022 m. balandžio 25 d.

Tikslas

Remiantis atliktais ekspertiniais vertinimais, pateikti informaciją apie ugniai atsparių medžiagų, naudojamų biokuro katilų išklojose, cheminės korozijos atvejus ir pristatyti tyrimų rezultatus, kurių taikymas sumažins plačiai naudojamų biokuro katiluose aliumosilikatinių ugniai atsparių medžiagų šarminę koroziją

Problematika

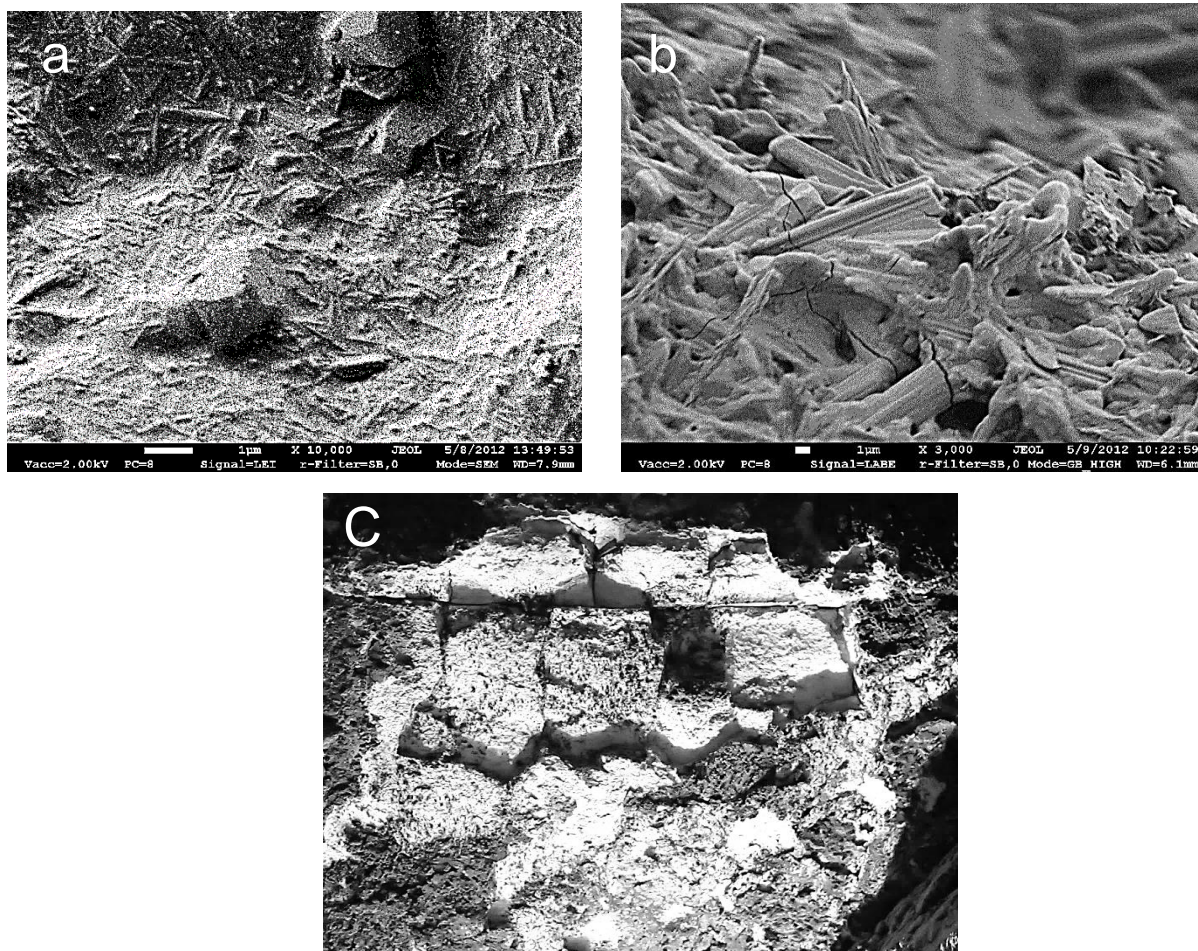
Aliumosilikatinei ($Al_2O_3 - SiO_2$) sistemai priklausančios ugniai atsparios medžiagos (šamotas, mulitas, korundas ir kt.) aukštose temperatūrose nėra pakankamai atsparios šarminiai korozijai. Tokių medžiagų šarminę koroziją sukelia kalio ir natrio (K ir Na) oksidai ir jų druskos (karbonatai, chloridai ir sulfatai), kurios susidaro dėl biokuro deginimo ir kurios įtakoja žemos lydymosi temperatūros pelenų susidarymą. Dėl to, stebimas ne tik šiluminių įrenginių padidėjęs užterštumas, vidinių konstrukcijų šlakavimasis, bet ir vyksta įrenginiuose naudojamų medžiagų korozija. Dėl ugniai atsparių medžiagų cheminės korozijos gerokai sumažėja vidinių konstrukcijų (išklojos) ilgaamžiškumas, vyksta dažni ir neplanuoti biokuro katilinių sustabdymai bei remontai, o tai prisideda prie šilumos kainų pokyčių.

Esama situacija

Ugniai atsparios medžiagos naudojamos biokuro įrenginių vidinėse konstrukcijose – išklojose. Tai neorganinės nemetalinės medžiagos, kurios nesilydo ir nesuyra aukštoje temperatūroje (~600°C - 2000 °C). Pagrindiniams išklojų elementams naudojamos ugniai atsparios medžiagos būna forminės (plytos, blokai ir kt.) ir neforminės (betonai, skiediniai, masės paviršiaus apsaugai ir kt.). Statant naujas katilines arba modernizuojant esančius šilumos įrenginius, pakurų išklojų įrengimui dažniausiai parenkamos paprasčiausios ugniai atsparios medžiagos šamoto pagrindu (plytos arba betonai). Panaudojus tokias medžiagas, dažnais atvejais po vienerių ar dviejų išklojos eksploatacijos metų, įvyksta netikėtas ir greitas atskirų išklojos zonų suirimas. Tai stambių išklojos fragmentų iškritimas, žymus išklojos storio sumažėjimas, dėl vykstančio plytų arba betono išsisluoksniavimo bei pelenų lydalo poveikio.

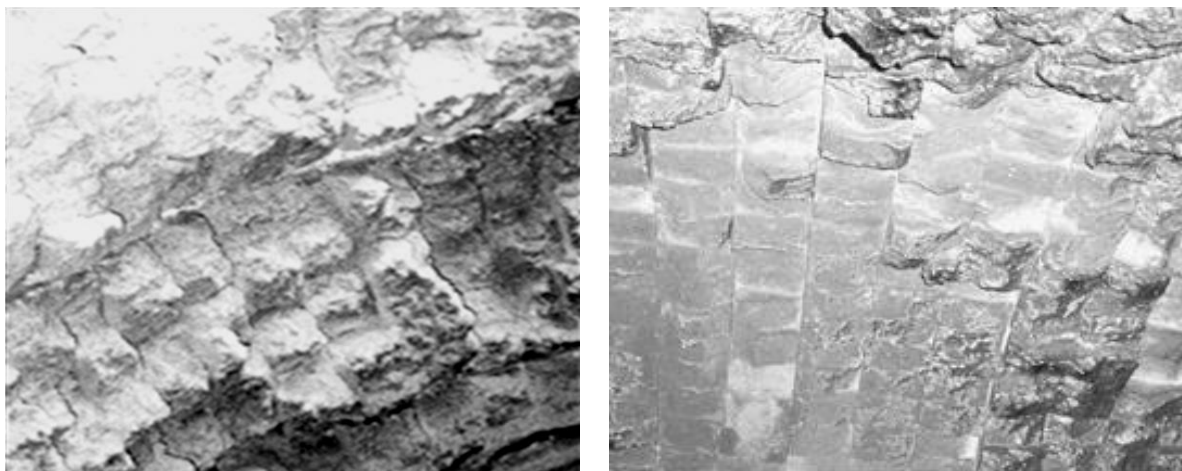
Šarminės korozijos eiga

Šarminė korozija vyksta dėl aliumosilikatinės medžiagos reakcijų su šarminiais garais, lydalu ar kietos būsenos šarminiais junginiais. Kalbant apie įrenginius deginančius medienos kūrą, medienos pelenuose K yra žymiai daugiau negu Na ir jo difuzija į ugniai atsparių medžiagų struktūrą yra žymiai didesnė. Tai reiškia, kad K turi didesnę potencialą sukelti ankstyvą ugniai atsparių medžiagų koroziją. Reakcijoje su K susidaro įvairūs korozijos produktai (*leucitas*, *kalsilitas*, *lauko špatai* ir kt.), kurių tūris yra didesnis, nei pradinis medžiagos tūris. Vyksta, taip vadinamas, šarminis medžiagos skaldymas ir jos irimas (*angl. „alkali bursting“*) (1 pav.).



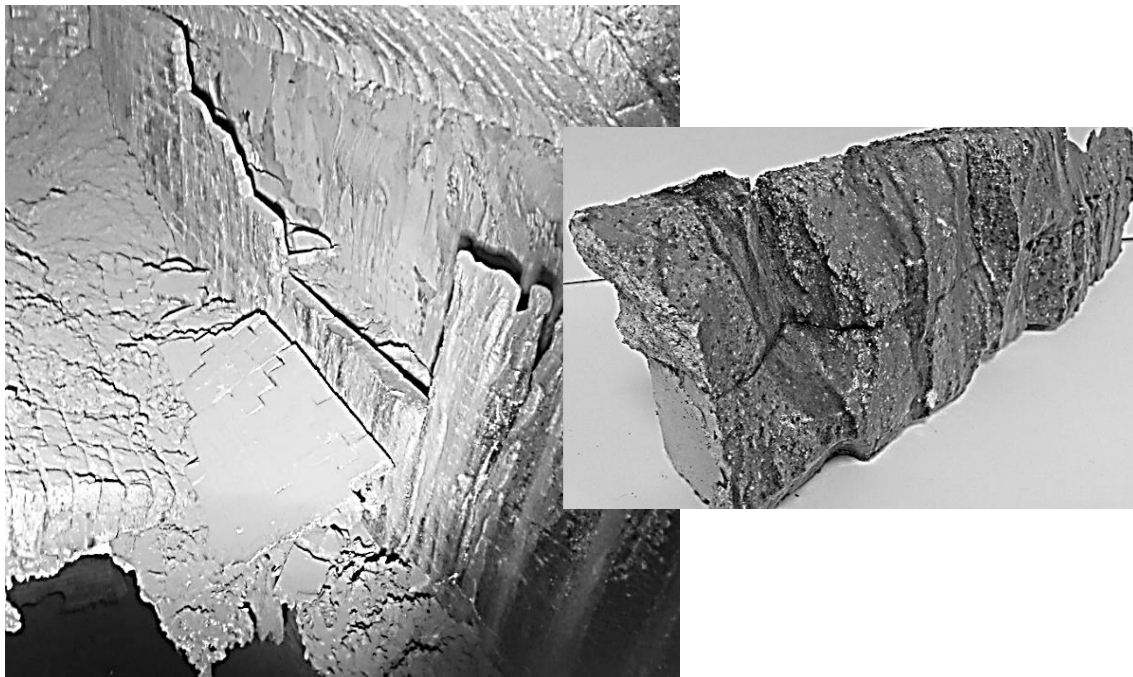
1 pav. Ugniai atsparios medžiagos mikrostruktūra: nepažeista (a), šarminių paveikta (b) bei korozijos pažeistos betoninės išklojos irimas (c)

Tais atvejais, kai šarminis lydalas prasiskverbia į medžiagos struktūrą, susidaro pakitusios struktūros zonos. Susidariusiems įtempimams tarp pradinės ir pakitusios struktūros zonų, įvyksta medžiagos sluoksniavimasis (2 pav.).



2 pav. Šamoto plytų sluoksniavimasis dėl šarminio lydalo poveikio medžiagos struktūrai

Veikiant pelenų lydalui vyksta ugniai atsparios medžiagos korozija dėl jos tirpimo (3 pav.).



3 pav. Šamoto plytų tirpimas dėl pelenų lydalo poveikio

Kalis ir natris yra flusai - sumažina kitų medžiagų lydymosi temperatūrą. Dėl padidėjusio jų kiekio degimo produktuose (dujose ir pelenuose), jie kaupiasi ne tik ugniai atsparių medžiagų paviršiaus struktūroje, sukeldami koroziją, bet ir šlakų (pelenų) sluoksnyje, prilipusiame prie išklojos. Dėl šios priežasties šlako lydymosi temperatūra gali būti žemesnė nei 950°C. Lydymosi temperatūrą mažinančios reakcijos vyksta pagal šią schemą:



Sąlygos, spartinančios ugniai atsparių medžiagų koroziją

Priklausomai nuo deginamos medienos tipo ir rūšies, degimo metu susidaro skirtingos pelenų ir neigiamos įtakos ugniai atsparioms medžiagoms turinčių šarminių metalų (Na, K) kiekiai (1 lent.). Padidėjus šarminių junginių koncentracijai pelenuose ir temperatūroms, pasiekus artimą pelenų minkštėjimo temperatūrą, formuojasi didesnis pelenų lydalo bei šlako kiekis. Pavyzdžiui, naudojant pušies skiedras arba pjuvenas, išklojos medžiagų korozijos grėsmė padidėja, kai temperatūra šiluminiame įrenginyje siekia ~ 1200 °C. Pelenai šioje temperatūroje suminkštėja (2 lentelė) ir intensyviai limpa prie išklojos paviršiaus. Naudojant kitas medienos kuro rūšis (pvz. žieves), pelenų minkštėjimo temperatūra yra gerokai didesnė ir, esant maksimaliai (trumpalaikiai) eksploatacinei biokuro įrenginių temperatūrai <1000 °C, cheminis poveikis medžiagų ilgaamžiškumui įvertinant ir kitas eksploatacines apkrovas, nėra lemiamas. Tai reiškia, kad rekomenduojamos maksimalios eksploatacinės temperatūros pakuroje negali būti viršijamos, termoporos turi būti tvarkingos ir po kiekvieno katilo stabdymo nuvalomos nuo prilipusių pelenų.

1 lentelė. Įvairių rūšių medienos pelenų cheminė sudėtis (nuo sausos medienos masės)

Medienos rūšis	Pelenų kiekis, %	Pelenų cheminė sudėtis, %						
		SiO ₂	O ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅
Ažuolas	0,51	0,01	0,01	0,37	0,02	0,05	0,02	0,03
Beržas	0,26	0,01	0,01	0,15	0,02	0,03	0,02	0,02
Bukas	0,55	0,03	0,01	0,31	0,02	0,09	0,06	0,03
Pušis	0,29	0,04	0,01	0,14	0,01	0,04	0,03	0,02
Maumedis	0,25	0,01	0,01	0,07	0,02	0,04	0,07	0,03

2 lentelė. Medienos pelenų lydymosi charakteristikos

Medienos biokuro rūšis	Pelenų lydymosi charakteristikų vertės, °C			
	Pradinis deformacijos taškas	Minkštėjimo temperatūra	Pusrutulio susidarymo taškas	Išsiliejimo taškas
Pušies skiedros	1210	1225	1250	1275
Kirtimo atliekų skiedros	1175	1205	1230	1250
Pušies pjuvenos	1150	1180	1200	1225
Eglės žievė	1405	1550	1650	1650
Pušies žievė	1340	1525	1650	1650

Šarmų kiekis biokure gali neleistinai (daugiau nei 10 kartų) padidėti, kai naudojamos prevencinės priemonės nuo biokuro užšalimo, tokios kaip šarminės druskos. Tai praktiškai neišvengiamai sukelia aliumosilikatinių medžiagų koroziją ir greitą išklojos, pagamintos iš tokių medžiagų, suirimą. Šiuo atveju, dėl ypač didelės šarminių druskų koncentracijos, pelenai pradeda lydintis temperatūrose žemiau 900°C ir vyksta ženklūs pokyčiai ugniai atsparioje medžiagoje (3 pav.).

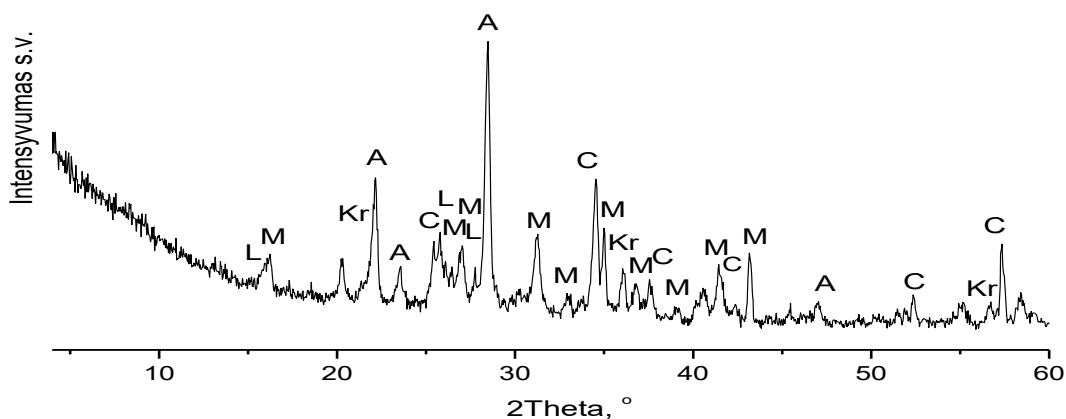
Pastebėta, kad medžiagų suirimo pavojus dėl cheminės korozijos padidėja, kai kartu su medžio kuru deginamos įvairios atliekos (pvz. popieriaus atliekos, susmulkintų baldų elementai, šiaudai ir kt.). Tokiose atliekose, kaip taisyklė, yra papildomų ugniai atspariai medžiagai pavojingų elementų. Be to, atskirose pakuros zonose gali nekontroliuojamai padidėti lokalinė eksploatacinė pakuros temperatūra, pelenų kiekiai ir kaip pasekmė - lydalo susidarymas. Tai reiškia, kad biokuro, kuris neatitinka katilo pakuros naudojimo instrukcijoje nurodytų sąlygų, deginti negalima arba reikia naudoti aukštesnės klasės ir geresnes savybes turinčias ugniai atsparias medžiagas.

**4 pav.** Metalų ir baldų elementų likučiai dugno pelenuose

Ugniai atsparių medžiagų korozijos tyrimų ir įvertinimo metodai

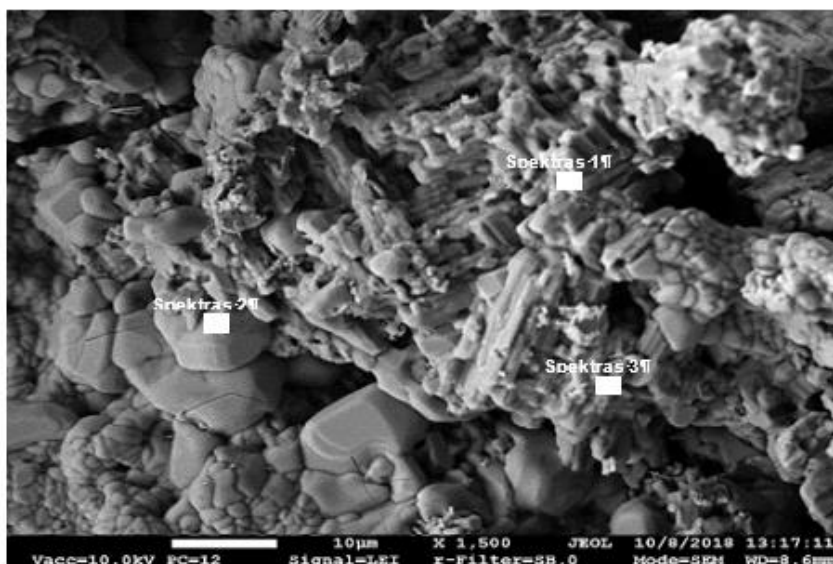
Ugniai atsparios medžiagos, panaudotos pakuros išklojoje, irimo priežasties nustatymui, būtina patikrinti ar nevyksta šarminės korozijos procesas.

Rentgenografinė pažeistos ugniai atsparios medžiagos analizė leidžia nustatyti jos mineraloginę sudėtį ir identifikuoti ar nėra joje šarminės korozijos produktų - leucito ($K_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), kalsilito ($K_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), lauko špatų ($KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$) ar kt. Pavyzdžiui, 5 pav. pateikta korozijos pažeisto šamotbetonio bandinio rentgenograma. Rentgenogramoje aiškiai stebimos leucito smailės (L).



5 pav. Šamotbetonio bandinio, paimto iš katilo dūmtakio, rentgenograma: M – mulitas, C – korundas, Kr – kristobalitas, A – anortitas; korozijos produktas L – leucitas

Šarminių elementų koncentracijas medžiagoje galima nustatyti naudojant skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersinės spektrometrijos (EDS) analizės metodus. SEM gautas medžiagos struktūros vaizdas pateiktas 6 pav. ir EDS analizės, koroziją keliančių elementų pasiskirstymas 3 lent..



6 pav. Medžiagos struktūros vaizdas ir EDS analizės vietos

6 pav. ir 3 lent. pateikti duomenys rodo, kad betono viršutiniame sluoksnyje yra didelė K, patekusio iš pelenų, koncentracija (nuo 15,31 % iki 21,63 %). Gauti rezultatai leido nustatyti medžiagos

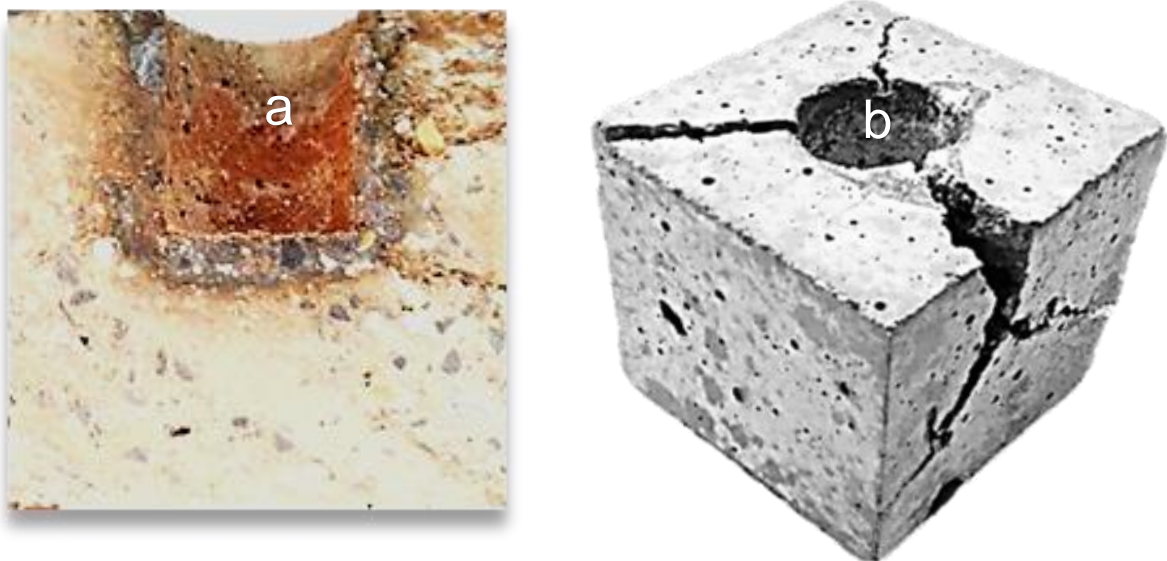
šarminės korozijos faktą ir įvardinti esminę medžiagos irimo priežastį - dėl didelės kalio koncentracijos medžiagos struktūroje susidarė korozijos produktas (leucitas), kuris padidina pradinį mineralų tūrį ir sukelia medžiagos trupėjimą, irimą ir sluoksniavimąsi.

3 lentelė. Betono bandinio paviršinio sluoksnio medžiagos elementinė cheminė sudėtis (masės %)

EDS analizės plotas	Cheminių elementų kiekis, masės %					
	O	Si	Al	Na	C	K
spektras 1	40,18	14,26	14,90	0,6	8,42	21,63
spektras 2	41,62	14,50	15,43	1,07	9,04	18,35
spektras 3	57,42	14,20	13,62	0,88	8,56	15,31

Norint, įvertinti ar ugniai atspari medžiaga yra atspari šarminiai korozijai, dažnai atliekamas jos bandymai tiglio metodu (ASTM C 454–83:2007). Bandymui iš plytos arba betono pagaminami bandiniai su cilindro formos ertme, kurios skersmuo ~20 mm, aukštis ~30 mm. Į cilindro formos ertmę įpilama K_2CO_3 (gali būti ir kitos šarmų druskos). Bandiniai kaitinami 5 valandas 1100 °C arba aukštesnėse temperatūrose. Po daugkartinių testų (kiekvieną kartą iš naujo pridedama K_2CO_3) bandiniai vizualiai apžiūrimi, fiksuojant mikrotrūkių atsiradimą ir bandinio irimą. Dalis bandinių perpjaunama pusiau ir tiriamos šarminės korozijos paveiktos medžiagos zonos.

7 pav. pateiktas tradicinio šamotbetonio, pagaminto iš šamoto užpildo ir kalcio aluminatinio cemento ($Al_2O_3 \sim 40\%$), bandinio po šarminės korozijos bandymo vaizdas. Galima pastebėti, kad šarminis lydalas lengvai prasiskverbia į tokios medžiagos struktūrą 1100°C temperatūroje ir bandinys subyra po 4 bandymo ciklų. Tai reiškia, kad tokia medžiaga nėra atspari šarminiam poveikiui ir dėl padidėjusio šarmų kiekio pelenuose bei aukštos lokalinės temperatūros, greitai suirs.



7 pav. Šamotbetonio bandiniai po šarminio atsparumo bandymo testo: skerspjūvis po 1 ciklo (a) ; bendras vaizdas po 4 ciklų (b)

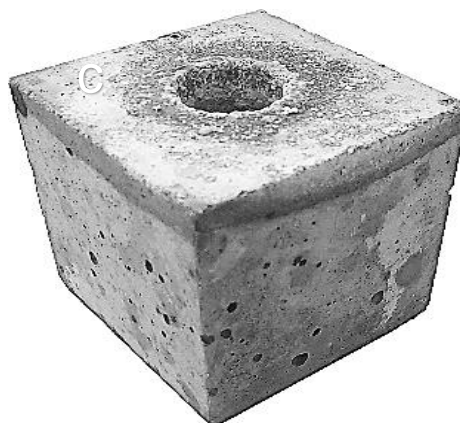
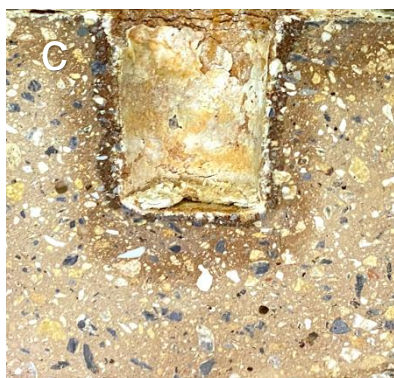
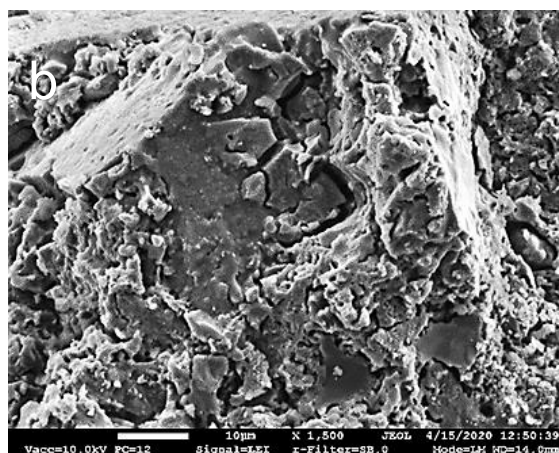
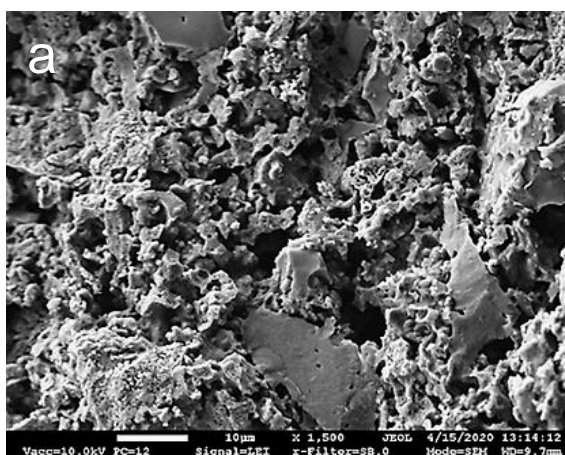
Priemonės mažinančios aliumosilikatinių medžiagų šarminę koroziją

Impregnavimas

Dujinės ar skystos fazės šarmų prasiskverbimas į medžiagos struktūrą priklauso nuo jos atviro poringumo ir kitų poringumo parametrų. Korozijos laipsnis yra mažesnis, mažesnio poringumo ir pralaidumo dujoms medžiagose. Todėl parenkant aliumosilikatines medžiagas reikia teikti prioritetą medžiagoms su mažesniu poringumu.

Medžiagų atsparumą šarminiai korozijai padidinti leidžia impregnavimo technologija. Tam naudojamos įvairių medžiagų suspensijos, kai stengiamasi sumažinti medžiagos poringumą. Tačiau, naudojamų impregnavimui medžiagų vaidmuo gali būti ir kitas. Pavyzdžiui, nustatyta, kad Cr_2O_3 nano dalelės iš impregnavimo suspensijos tirpsta medžiagos porose veikiant pelenų lydalui ir taip padidina jo klampį. Tokiu būdu mažinamas lydalo skverbimosi potencialas.

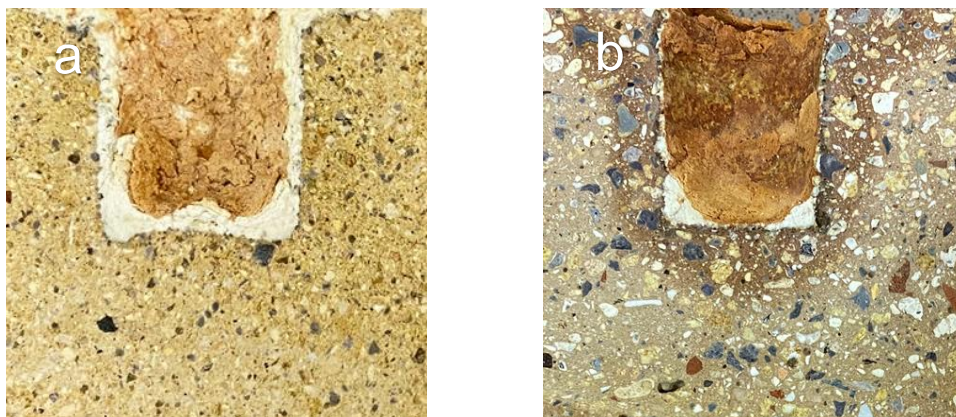
Medžiagų su šamotu poringumo mažinimui VILNIUS TECH Statybinių medžiagų institute buvo atlikti tyrimai, naudojant silicio dioksido gelio su ZrO_2 dalelių priedu impregnantą (8 pav.). Nustatyta, kad 1100°C temperatūroje jis pakeičia fazinę sudėtį ir sutankina medžiagos struktūrą (8 pav. b). Bandinys, kurio paviršius buvo impregnuotas tokia suspensija, atlaikė 5 šarminio atsparumo ciklus ir jame jokių defektų bei K_2CO_3 prasiskverbimo (8 pav. c), palyginus su 7 pav. pateiktais neimpregnuotais bandiniais, nepastebėta.



8 pav. Ugniai atsparaus šamotbetonio mikrostruktūra po degimo 1100°C temperatūroje: kontrolinis bandinys (a), impregnuotas (b), impregnuotas bandinys po 5 ciklų (c)

Dangos

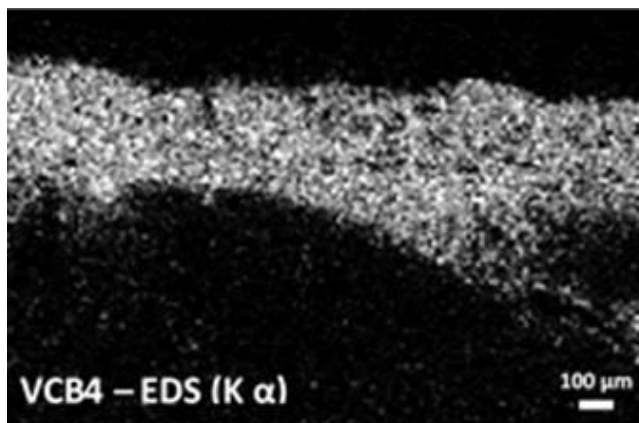
Aliumosilikatinių medžiagų šarminio atsparumo padidinimui gali būti panaudotos specialios mastikos-dangos. 9 pav. pateiktos plytos ir betono bandinių padengtų „Morgan Thermal Ceramics“ kompanijoje gaminama mastika, nuotraukos. Matome, kad pagaminta danga stabdo K_2CO_3 skverbimą į medžiagos struktūrą, taip padidinant šių medžiagų šarminį atsparumą (tyrimai atlikti VILNIUS TECH Statybinių medžiagų institute).



9 pav. Šamoto plytos (a) ir ugniai atsparaus šamotbetonio (b) bandinių skerspjūvis po 5 šarminių ciklų

Priedai gaminant ugniai atsparų betoną

Įprastiniai ugniai atsparūs šamotbetoniai su kalcio aluminatiniu cementu (kurio kiekis betone 15–30 %) dažnai gaminami tiesiog gamybos aikštelėse, sumaišant šamoto užpildą ir cementą. Tačiau, dėl savo žemų eksploatacijos charakteristikų (poringumas $>25\%$, gniuždymo stipris $<30\text{MPa}$) šarminėje aplinkoje jie greitai suyra. VILNIUS TECH Statybinių medžiagų institute atlikti tyrimai parodė, kad malto kvarcinio smėlio ($\text{SiO}_2 \sim 99\%$, $S_{\text{pav}} >490 \text{ m}^2/\text{kg}$) priedas skatina apsauginio sluoksnio formavimąsi betono paviršiuje (10 pav.), veikiant šarminiam lydalui, ir tokiu būdu keletą kartų padidina tradicinių šamotbetonių, gaminamų iš šamoto užpildo (Al_2O_3 nuo 28% iki 45%) ir kalcio aluminatinio cemento ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 40\%$ arba $\sim 70\%$), atsparumą šarminiai korozijai iki 1100°C temperatūros. Ugniai atsparaus betono mišinyje priedo kiekis neturi viršyti 2,5% (sausos mišinio masės).



10 pav. Šamotbetonio paviršiuje susiformavęs ~ 1mm storio apsauginis barjeras, stabdantis šarmų prasiskverbimą į medžiagos struktūrą

Rekomendacijos

- Kiekvieno biokuro katilo sustabdymo metu, turi būti atlikti darbai, mažinantys pakuros išklojoje panaudotų ugniai atsparių medžiagų šarminės korozijos riziką:
 - pakuros išklojos paviršius turi būti nuvalytas nuo pelenų ir šlako,
 - turi būti apžiūrėtos ir nuvalytos termoporos ir/ar jas dengiantys paviršiai,
 - pakuros išklojoje atsivėrusios terminės siūlės ir susidarę ≥ 8 mm pločio įtrūkimai turi būti užpildomi kaolinine vata;
- Naudojant aliumosilikatines (šamoto, mulito, anduluzito ir kt.) medžiagas (plytas arba betonų) rekomenduojama, kad jos būtų tankios ($> 2200 \text{ kg/m}^3$), jų gniuždymo stipris $> 50 \text{ MPa}$, terminis patvarumas > 30 ciklų (pagal DIN 51068-1:1976), geležies oksido kiekis $< 1\%$;
- Esant poreikiui, pagaminti įprastinius ugniai atsparius betonų gamybos aikštelėse, rekomenduojama naudoti malto kvarcino smėlio priedą, kuris keletą kartų padidina šamotobetonių, pagamintų iš šamoto užpildo (Al_2O_3 nuo 28% iki 45%) ir kalcio aluminatinio cemento (Al_2O_3 $\sim 40\%$ arba $\sim 70\%$), atsparumą šarminei korozijai iki 1100°C temperatūros;
- Aliumosilikatinių medžiagų atsparumą šarminei korozijai padidinti galima, panaudojant impregnavimo suspensijas arba specialias ugniai atsparias mastikas–dangas;
- Norint deginti biokurą su padidintu šarmų kiekiu arba kai eksploatacinė temperatūra yra $\geq 1200^\circ\text{C}$, išklojų įrengimui reikia naudoti specialias ugniai atsparias medžiagas, kurios yra atsparesnės šarminiam poveikiui. Tai silicio karbido (SiC), badeleitokorundinės (su cirkonio dioksidu), chromoaluminatinės ir kt. ugniai atsparios medžiagos. Tačiau, reikia pažymėti, kad tokios medžiagos ženkliai tankesnės ($\geq 2800 \text{ kg/m}^3$) ir jų šilumos laidumo koeficientas siekia $1,6\text{--}2,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Todėl gaminant tokias išklojas, padidėja izoliacinių medžiagų poreikis bei keičiasi išklojos konstrukcija;
- Pakuros išklojos ilgaamžiškumui padidinti reikėtų vengti dažnų ir staigių katilo stabdymų ir paleidimų.

Literatūra

- Alibasic, E.; Oldin, J.; Kannabiran, S.; Yiakoumi, A. 2014. Design of castables and their relevance to alkali resistance applications. 57th International Colloquium on Refractories, Eurogress, 24–25 September, Eurocongress. Aachen 67–69.
- Antonovič, V.; Stonys, R. 2019. Biokuro katilų konstrukcijų, pagamintų iš ugniai atsparių medžiagų, naudojimo ypatumai. Šiluminė technika 1 (75): 20–21
- Jacob–Lopes, E.; Zepka, L. Q. 2017. Frontiers in bioenergy and biofuels. Printed in Croatia. 511 p.
- Poirier, J.; Gaubil, M.; Rigaud, M. 2017. Corrosion of Refractories – The Impact of Corrosion. FIRE Compendium Series 2C 440 p.
- Vares, V.; Kask, U.; Muiste, P.; Pihu, T.; Soosaar, S. 2007. Biokuro naudotojo žinynas. Vilnius: Žara 168 p.

Kontaktai



Dr. Rimvydas Stonys

Statybinių medžiagų instituto direktorius

Linkmenų g. 28, 08217 Vilnius

(8 5) 251 2326, rimvydas.stonys@vilniustech.lt



Dr. Valentin Antonovič

Kompozitinių medžiagų laboratorijos vedėjas

Linkmenų g. 28, 08217 Vilnius

(8 5) 251 2335, valentin.antonovic@vilniustech.lt