
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 24
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

TERESA WALA*

JERZY CZECHOWSKI**

BRONISŁAW PSIUK***

Zmiany mikrostruktury betonu ogniotrwałego z kotła rusztowego po pracy w instalacji energetycznej w warunkach współspalania biomasy z węglem kamiennym

Słowa kluczowe: mikrostruktura, korozja betonu, kocioł rusztowy, biomasa.

W artykule przedstawiono badania zmian mikrostruktury betonu glinokrzemianowego z dodatkiem SiC po pracy w kotle rusztowym w warunkach współspalania biomasy. W badaniach wykorzystano technikę mikroskopii świetlnej (LM), mikroskopii skaningowej (SEM/EDS) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wykazano, że przyczyną szybkiego zużywania się betonu była złożona korozja chemiczna i mechaniczna. Korozja chemiczna polegała głównie na reakcji ziaren SiC obmurza ogniotrwałego ze składnikami gazowymi i stałymi, bogatymi m.in. w alkalia, MgO, CaO, siarkę i fosfor, znajdującymi się w spalinach i pyłach oraz na tworzeniu się wtórnych produktów w postaci narostu. Wykazano, że korozja mechaniczna następowała wskutek dużych naprężeń w materiale, których obrazem w mikrostrukturze były liczne mikropęknięcia i pęknięcia osłabiające wytrzymałość materiału z powodu utlenienia SiC i powstawania krystalitu, z którym mogą wiązać się zmiany wymiarów liniowych kształtek betonowych wyłożenia kotła.

1. Wprowadzenie

W świetle danych literaturowych węgiel będzie jeszcze długo głównym strategicznym paliwem w Polsce [1]. Z uwagi na podjęte zobowiązania międzynarodowe dotyczące wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) i ograni-

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, j.czechowski@icimb.pl

*** Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, b.psiuk@icimb.pl

czenia emisji CO₂ nakreślono strategię polityki energetycznej Polski do 2030 r. i ustalono podstawowe kierunki rozwoju i wzrost wykorzystania OZE [2–3]. Odnawialne źródła energii według dyrektyw UE zostały zdefiniowane w ustawie o odpadach, w której część odpadów komunalnych zakwalifikowano jako surowiec OZE [4–5]. Odpowiednie regulacje prawne mówią o tym, że polityka energetyczna Polski do 2025 r. przewiduje wykorzystanie różnorodnej biomasy zawartej w odpadach przemysłowych i komunalnych oraz spoza produkcji roślinnej i zwierzęcej [6–8].

Biomasę definiuje się jako wszelką substancję organiczną roślinną lub zwierzęcą i inne podobne substancje uzyskane z przetworzenia surowców pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, wraz ze ściekami gospodarczymi, komunalnymi i gazem wysypiskowym (np. osady z oczyszczalni ścieków, odpady rafineryjne, zużyte oleje, odpady z papierni, drewno użytkowe, słoma) [9]. W zależności od rodzaju paliwa zmienia się jej energetyczność, która ma ścisły związek z zawartością węgla, wodoru i tlenu [10]. Zgodnie z nowymi trendami produkcji energii „zielonej” z OZE najprostszym sposobem jej pozyskania jest technologia dedykowanego spalania biomasy w kotłach energetycznych do tego celu przeznaczonych [11].

Inną technologią ograniczenia emisji CO₂ jest współspalanie (*co-firing*) w istniejących kotłach spalających węgiel z paleniskami rusztowymi i bezrusztowymi. Spalanie w kotłach rusztowych jest najbardziej rozpowszechnioną technologią spalania biomasy, ponieważ tego typu instalacje pozwalają na wykorzystanie paliwa o zmiennych parametrach, a dodatkową ich zaletą są stosunkowo niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne [12]. Jednakże podczas spalania biomasy powstają produkty stałe (popioły) i gazowe, które wpływają na korozję kotła. Badania przyczyn korozji w kotłach, w których spala się biomasę, najczęściej dotyczą wyłożeń ogniotrwałych z uwagi na koszty związane z wymianą obmury wskutek przedwczesnego ich zużycia. Dotychczasowe nieliczne opracowania dotyczące przyczyn zużywania się obmury betonowych w kotłach ciepłych najczęściej dotyczą kotłów fluidalnych [13–14].

Badania materiałów ogniotrwałych po korozji w kotłach energetycznych rusztowych wymagają bardziej kompleksowego ujęcia. Celem pracy była ocena przyczyn korozji betonów ogniotrwałych w warunkach współspalania biomasy w wybranym kotle rusztowym, przeprowadzona na podstawie badań mikrostrukturalnych przy użyciu techniki SEM/EDS wspartej analizą składu fazowego (XRD).

2. Kocioł rusztowy, budowa i warunki pracy

Kotły rusztowe wykorzystywane do współspalania biomasy, czy też innych paliw alternatywnych, wymagają jedynie zapewnienia ciągłego dostarczania biomasy na ruszt i umieszczania jej warstwy nad lub pod warstwą węgla, co pozwala na

dowolne ustalanie proporcji paliw. Spalaniu towarzyszy odpowiednia procedura doprowadzająca do uwolnienia się i zapalenia lotnych frakcji zawartych w węglu. Dokładny opis budowy oraz zasadę działania kotłów rusztowych można znaleźć w literaturze źródłowej [15–16].

Ważną częścią budowy kotła rusztowego jest jego obmurze ogniotrwałe, na które składają się następujące elementy:

- sklepienie zapłonowe,
- wyłożenie ścian bocznych,
- uszczelnienie komory dolnej ściany bocznej,
- wymurówka tylnej części kotła,
- gorący lej.

W kotłach rusztowych sklepienie zapłonowe jest jednym z istotniejszych elementów decydujących o prawidłowej pracy kotła. Narażone jest ono na bardzo szybki wzrost temperatury, zależny od czasu osiągnięcia temperatury pracy, do ok. 1100°C [17].

3. Czynniki korozyjne

Czynniki korozyjne obmurza w przypadku współspalania biomasy mogą być stałe, ciekłe i gazowe [18–19]. Według autorów [20] głównym stałym czynnikiem korozyjnym biomasy są popioły powstające w wyniku spalania węgla i biomasy. Średni skład chemiczny popiołów z węgla kamiennego wydobywanego w Polsce w % atomowym jest następujący: tlen (62,91), Si (14,96), Al (11,02), C (4,98), Fe (1,33), K (1,26), Mg (1,22), Ca (1,07), Na (0,79), Ti (0,32), S (0,23), P(0,12). Większą zawartość żelaza (2,6% at.), wapnia (12,7% at.) i siarki (3,0% at.) stwierdzono w popiołach lotnych powstałych z węgla brunatnego. Popioły lotne z biomasy posiadają w swoim składzie pierwiastkowym znacznie mniej atomów metali: tytanu (Ti), glinu (Al), żelaza (Fe) niż pyły z węgla. W pyłach z biomasy (zrębki drewna, słoma) nie zaobserwowano nawet śladowych ilości metali ciężkich. Popioły z biomasy zawierają więcej metali alkalicznych (K), wapnia (Ca) i chloru (Cl) w porównaniu do paliw konwencjonalnych i wywoływać mogą duże problemy, które wynikają z tworzenia się osadów popiołu na rurach grzewczych. Analiza pierwiastkowa popiołów wykazała, że popiół z wypalania słomy zawierał wysoką zawartość: Si, K i Ca, a popioły lotne ze słomy osadzone na ruszcie były bogate w K, Cl i S [21–22]. Analiza elementarna wykazała czterokrotnie większy udział tlenu dla biomasy niż dla paliwa konwencjonalnego i o połowę mniejszy udział węgla. Przyjmuje się, że proces współspalania przebiega w temperaturze 800–1100°C przy nadmiarowym udziale powietrza w przedziale 25–150%, podczas którego wydzielają się także składniki gazowe.

Do gazowych czynników korozyjnych powstałych w wyniku spalania biomasy należą m.in.: CO, CO₂, SO₂, HCl, HF i NO_x [23].

4. Badany materiał i zastosowane metody badań

Badaniami objęto materiał z kształtek betonowych pobranych ze sklepienia załonowego rusztowego kotła energetycznego OR 45 po pracy awaryjnej. Awaria polegała na wypięciu się kształtek z zaczepów. Badany beton był materiałem glinokrzemianowym z dodatkiem SiC, pobrany od strony pracującej. Do badań zastosowano następujące metody: mikroskopię świetlną (LM), mikroskopię skaningową z mikroanalizą rentgenowską (SEM/EDS) oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD). Preparaty do obserwacji mikroskopowych wykonano w postaci zgładów zatopionych w żywicy epoksydowej. Obserwacje techniką LM przeprowadzono w mikroskopie optycznym typu MeF2 firmy Reichert, w świetle odbitym. Rejestracje obrazów mikroskopowych z kalibracją powiększeń wykonano przy użyciu programu komputerowego Q Win firmy Leica. Badania metodą SEM/EDS przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Mira III wyposażonego w system mikroanalizy rentgenowskiej Aztek firmy Oxford Instruments. Próbkę powlekano warstewką węgla w urządzeniu Q150T ES firmy Quorum.

Dodać należy, że w tabelach z wynikami składu chemicznego w mikroobszarach zachowano automatyczną numerację pochodzącą z oprogramowania spektroskopu EDS. Dlatego należy przyjąć, że używane w tych tabelach i odpowiadających im mikrografiach określenie „spectrum” oznacza „punkt pomiarowy”. Dokładność oznaczenia składu chemicznego w określonym punkcie można oszacować na 10%.

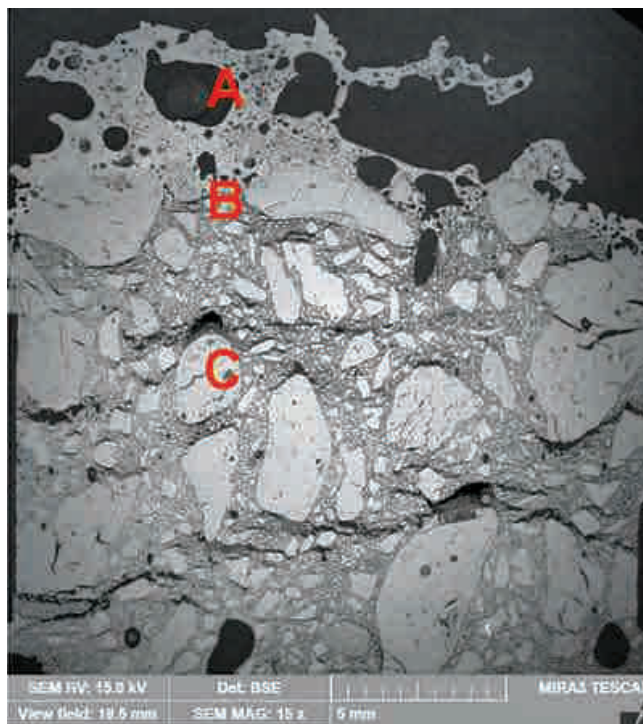
5. Wyniki badań

Badana próbka betonu po pracy od strony pracującej cechowała się budową strefową.

Na podstawie obserwacji mikrostruktury wyróżniono następujące strefy: zewnętrzna (narost) o grubości od ok. 2,0 do 4,0 mm (A), reakcyjną o grubości od ok. 100 do 500 μm (B), wewnętrzną, zwartą (wyrobu zmienionego) i porowatą, spękaną (wyrobu częściowo zmienionego) grubości do ok. 16 mm (C) (ryc. 1).

Na rycinie 1 mikrostruktura narostu (A) wyraźnie odróżnia się od mikrostruktury pozostałego fragmentu materiału. Cechą charakterystyczną narostu jest jednorodna budowa i duże nieregularne lub zaokrąglone pory. Natomiast strefa reakcyjna (B) występuje na kontakcie narostu z betonem. Obserwowana mikrostruktura betonu jest wyraźnie niejednorodna, zbudowane z dużych ziaren szkieletu ceramicznego i drobnoziarnistej osnowy. Ponadto obserwowano w mi-

strukturze materiału pęknięcia szczelinowe o przebiegu równoległym do powierzchni pracującej, biegnące po granicach dużych ziaren.

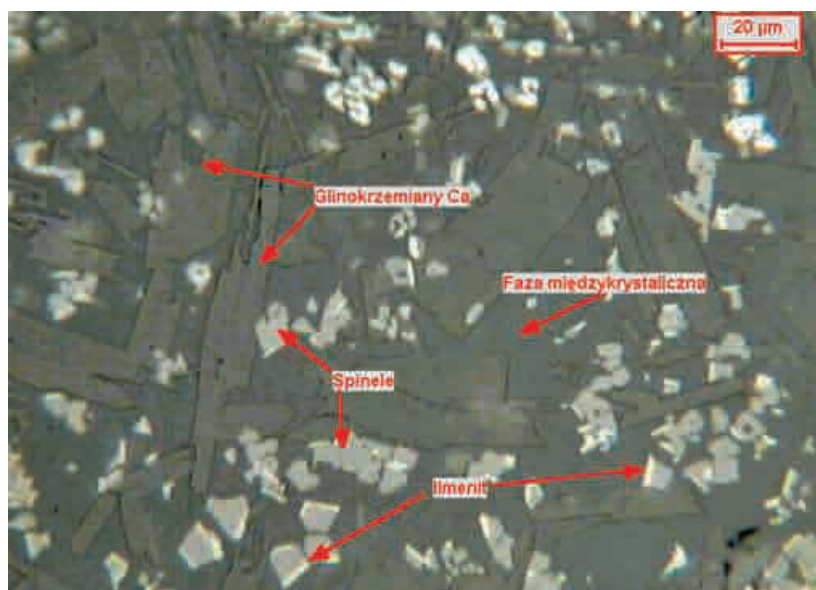


Ź r ó d ł o: Ryc. 1–9 opracowanie własne.

Ryc. 1. Mikrografia SEM/BSE – mikrostruktura betonu po pracy – obszary badane A, B, C

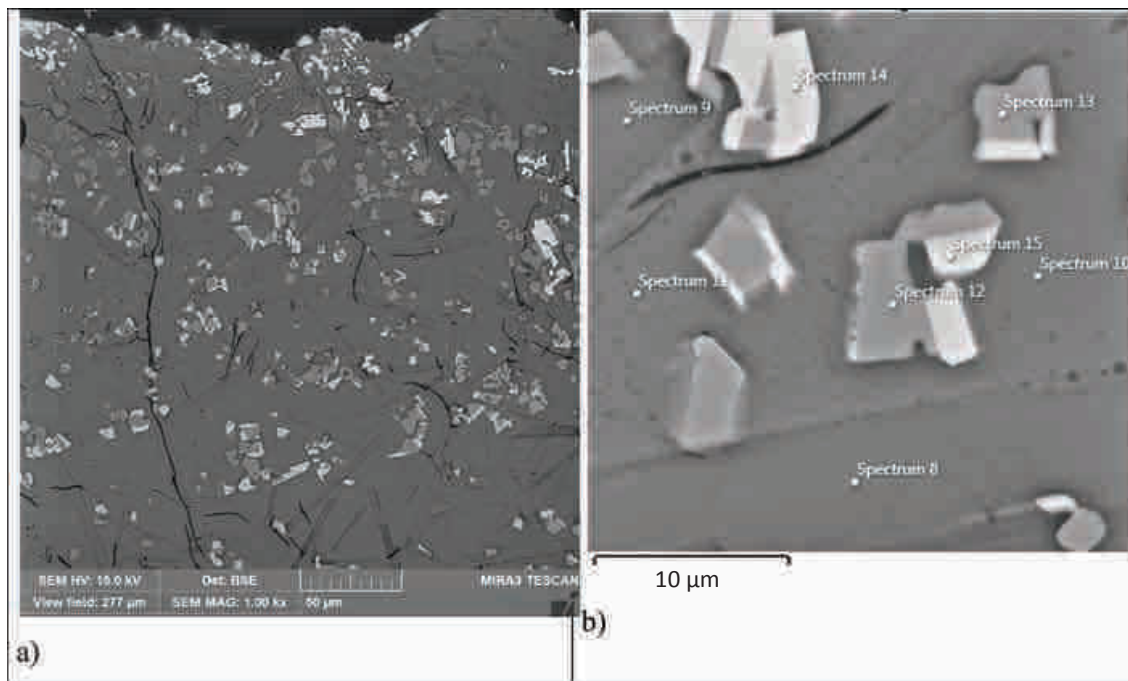
A. Strefa zewnętrzna (narost)

Mikrostruktura narostu obserwowana przy większych powiększeniach charakteryzowała się drobnokrystaliczną, polikrystaliczną budową z pojedynczymi mikropęknięciami (ryc. 2).



Ryc. 2. Mikrografia LM – mikrostruktura narostu betonu po pracy – trawiona roztworem alkalicznym HCl i HF

Mikrostrukturę budowały słupkowe kryształy fazy glinokrzemianowej z szeregu albit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_8$) – anortyt ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), spinele i faza międzykrystaliczna łatwo ulegająca wytrawianiu. Spinele występowały w formie wrostków w fazie międzykrystalicznej. Lokalnie towarzyszyły im jasne listewki typu ilmenitu (ryc. 2). Identyfikację zaobserwowanych struktur ułatwiła metoda trawienia i badania składu chemicznego w mikroobszarze (ryc. 2, tab. 1).



Ryc. 3. Mikrografia SEM/BSE betonu po pracy – obszar pomiarowy A – narost (a); punkty pomiarowe składu chemicznego metodą EDS (b)

Tabela 1

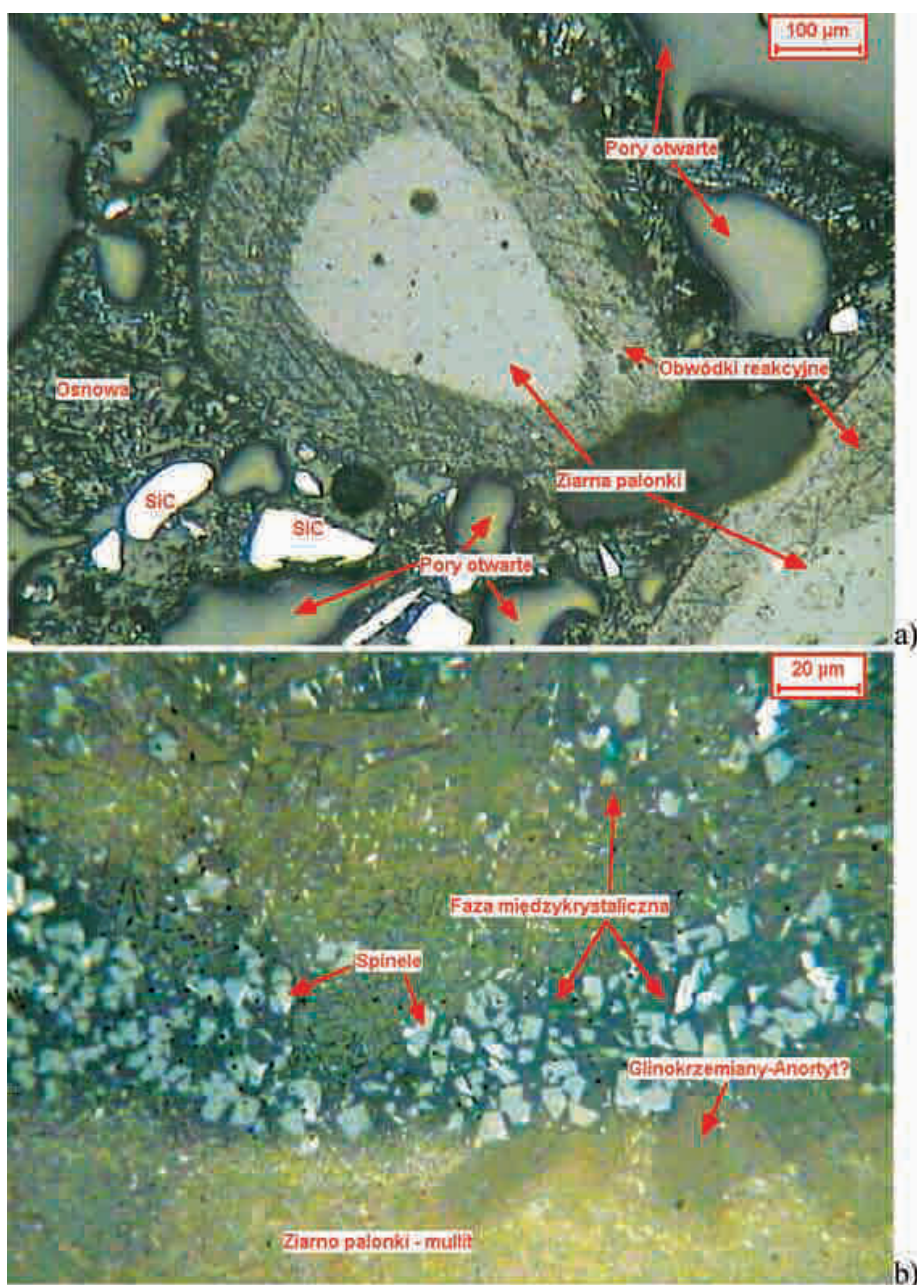
Skład chemiczny (% mas.) i fazowy z punktów pomiarowych w mikroobszarach zaznaczonych na rycinie 3 b

Skład tlenkowy	Spectrum 8 anortyt sodowy	Spectrum 9 anortyt sodowy	Spectrum 10 faza szklista	Spectrum 11 faza szklista	Spectrum 12 spinele	Spectrum 13 spinele	Spectrum 14 ilmenit	Spectrum 15 ilmenit
Na_2O	2,2	2,2	1,8	1,6	–	–	–	–
MgO	–	0,2	1,7	1,8	21,0	15,2	8,3	13,3
Al_2O_3	32,7	32,0	15,9	16,9	43,5	37,0	19,8	28,5
SiO_2	49,8	48,9	66,3	66,5	0,7	17,9	1,3	7,6
P_2O_5	–	–	3,5	3,4	–	–	–	–
K_2O	0,4	0,4	5,4	5,2	–	0,6	–	0,4
CaO	14,8	14,3	1,7	2,2	–	1,8	–	–
TiO_2	–	–	1,3	1,2	–	–	7,4	3,9
Cr_2O_3	–	–	–	–	1,0	0,8	–	–
Fe_2O_3	–	2,1	2,4	1,2	30,3	23,4	63,2	43,9
ZnO	–	–	–	–	3,4	3,2	–	2,2
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Źródło: Tab. 1–6 opracowanie własne.

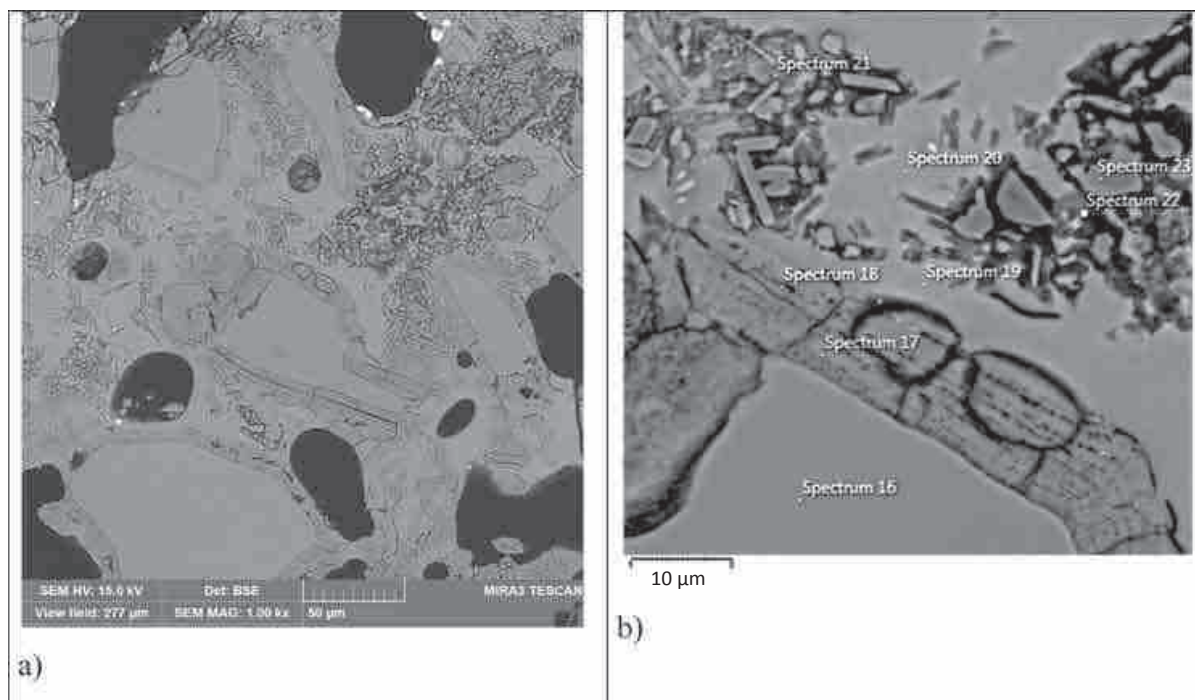
B. Strefa reakcyjna

W strefie reakcyjnej widoczna była zmieniona pierwotna mikrostruktura osnowy betonu wraz z ziarnami palonki mullitowej i SiC. Wokół ziaren palonki obserwowano obwódki reakcyjne o grubości do ok. 200 μm oraz liczne pory otwarte w osnowie. W obszarach, w których ziarna palonki mullitowej kontaktowały się z napiekiem zaobserwowano pojedyncze listewki glinokrzemianu (z szeregu albit – anortyt) łatwo ulegające wytrawianiu oraz kanciaste kryształy spineli z jasnymi listewkami (ryc. 4).



Ryc. 4. Mikrografia LM – mikrostruktura strefy reakcyjnej betonu po pracy – trawienie roztworem alkalicznym HCl i HF

Identyfikację składu fazowego zaobserwowanych struktur w pobliżu kontaktu napieku z osnową betonu ułatwiły metody trawienia i badania składu chemicznego w mikroobszarze (ryc. 4–5, tab. 2).



Ryc. 5. Mikrografia SEM /BSE betonu po pracy – obszar pomiarowy B, strefa reakcyjna (a); punkty pomiarowe składu chemicznego metodą EDS (b)

T a b e l a 2

Skład chemiczny (% mas.) i fazowy z punktów pomiarowych zaznaczonych na rycinie 5 b

Skład tlenkowy	Spectrum 23 korund	Spectrum 16 SiC	Spectrum 17 krystobalit	Spectrum 18 krystobalit	Spectrum 19 faza szklista	Spectrum 20 faza szklista	Spectrum 22 anortyt sodowy
Na ₂ O	–	–	–	–	1,8	1,8	2,7
MgO	–	–	–	–	0,4	0,6	0,8
Al ₂ O ₃	97,9		0,4	1,0	14,6	14,9	33,2
SiO ₂	2,1	100,0	99,6	99,0	76,1	75,5	49,9
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	0,3
SO ₃	–	–	–	–	–	–	0,5
K ₂ O	–	–	–	–	6,0	6,3	1,5
CaO	–	–	–	–	1,0	–	11,0
ZrO ₂	–	–	–	–	–	0,9	–
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

W identyfikacji składników fazowych z oznaczonego składu chemicznego w mikroobszarze uwzględniono wyniki składu fazowego przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), które przedstawiono w tabeli 3. (Badania rentge-

nograficzne wskazane są, jeżeli dotyczą polimorficznych odmian strukturalnych krzemionki i roztworów stałych).

T a b e l a 3

Skład fazowy próbki ze strefy reakcyjnej betonu po pracy w kotle rusztowym

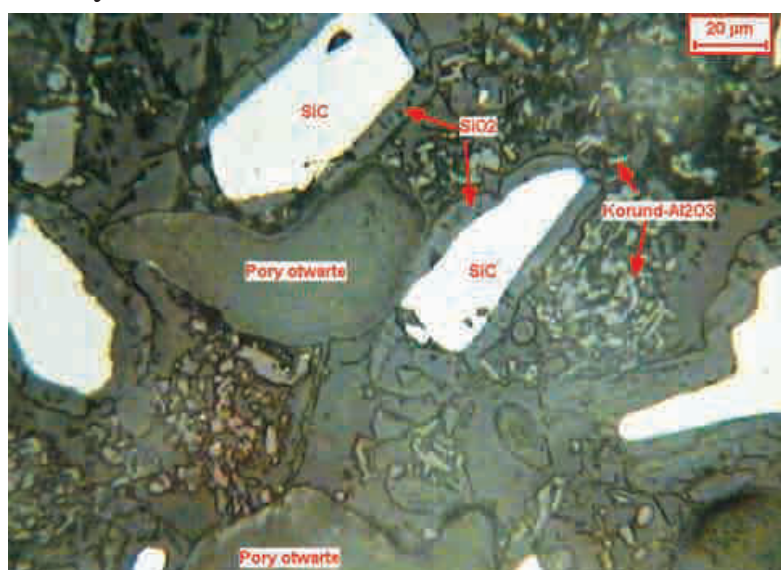
Próbka	Skład fazowy	Wzór
Beton po pracy	mullit krystobalit moissanit 4H moissanit 6H moissanit 15H korund anortyt sodowy	$Al_{1,96}Si_{0,79}O_{4,9}$ SiO_2 SiC SiC SiC $\alpha-Al_2O_3$ $(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$

C. Strefa wewnętrzna

W mikrostrukturze strefy wewnętrznej betonu, mniej zmienionej (C), wyodrębniono dwie warstwy różniące się budową, która wraz z oddalaniem się od powierzchni pracującej wykształcona była w postaci warstwy: porowatej i zwartej.

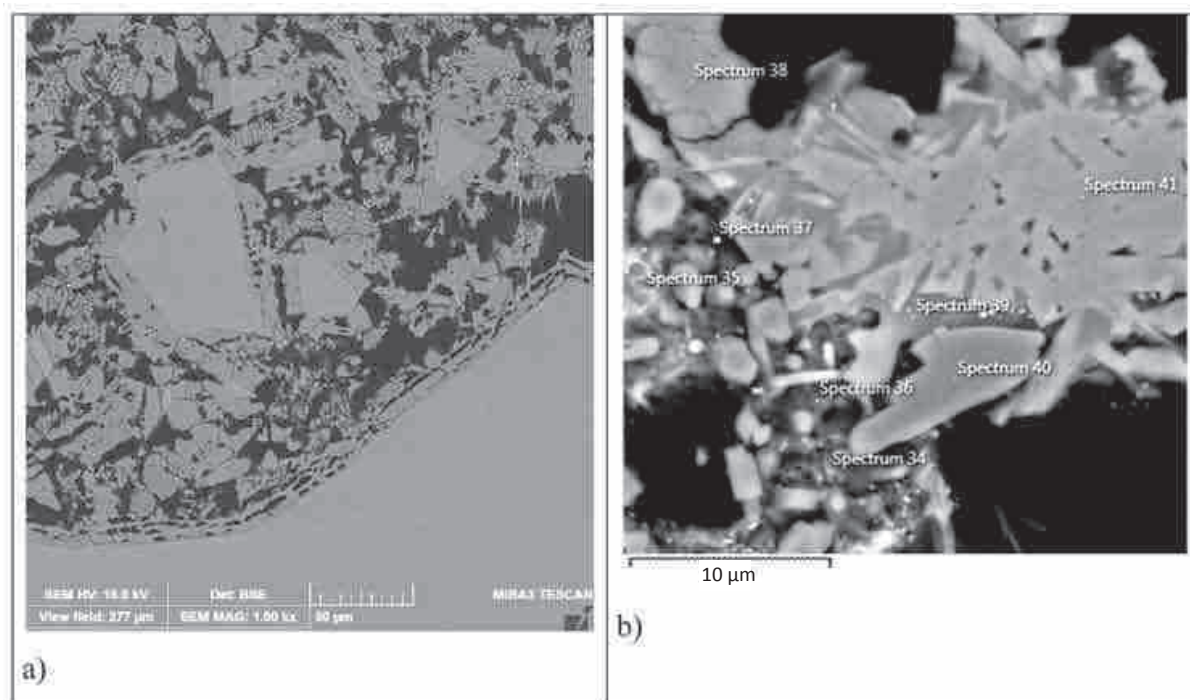
a) POROWATA

Na głębokości ok. 4–5 mm od powierzchni kontaktu betonu z narostem obserwowano rozluźnioną, porowatą mikrostrukturę osnowy. Pomędzy ziarnami SiC z obwódkami reakcyjnymi SiO_2 widoczne były agregaty kryształów korundu ($\alpha-Al_2O_3$), tkwiące w spoiwie wiążącym. Spoiwem wiążącym była faza glinokrzemianowa oraz faza szklista. Występujące w osnowie kanalikowe pory otwarte charakteryzowały się średnicami najczęściej od ok. 1 do 60 μm (ryc. 6–7). Na rycinie 7 przedstawiono powiększony obraz mikrostruktury osnowy z punktami pomiarowymi składu chemicznego. Skład chemiczny w wybranych punktach pomiarowych zebrano w tabeli 4.



Ryc. 6. Mikrografia LM – mikrostruktura strefy wewnętrznej (C) – porowatej betonu po pracy

Interpretację składu fazowego przedstawiono w oparciu o skład chemiczny pomierzony w wybranych punktach, przeprowadzony techniką EDS.



Ryc. 7. Mikrografia SEM/EDS betonu po pracy – obszar pomiarowy C, strefa wewnętrzna, porowata (a); punkty pomiarowe składu chemicznego metodą EDS (b)

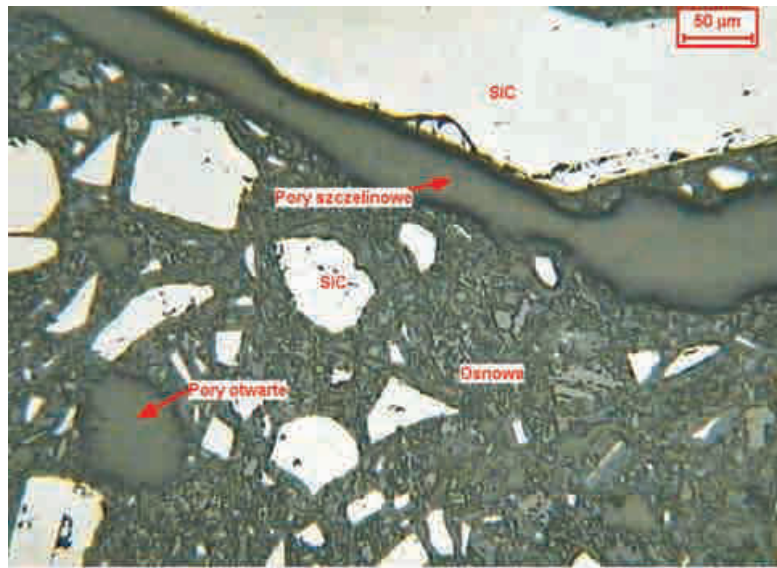
Tabela 4

Skład chemiczny (% mas.) i fazowy z punktów pomiarowych zaznaczonych na rycinie 7 b

Skład tlenkowy	Spectrum 35 bytownit	Spectrum 38 krystobalit	Spectrum 39 faza szklista	Spectrum 40 korund	Spectrum 41 mullit
Na ₂ O	2,3	0,5	1,3	–	–
MgO	–	–	0,4	–	–
Al ₂ O ₃	35,7	1,7	21,6	99,1	71,7
SiO ₂	47,8	97,8	67,9	0,9	23,6
P ₂ O ₅	0,7	–	1,1	–	–
K ₂ O	0,7	–	4,3	–	–
CaO	12,7	–	3,3	–	–
TiO ₂	–	–	–	–	2,8
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	1,9
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

b) ZWARTA

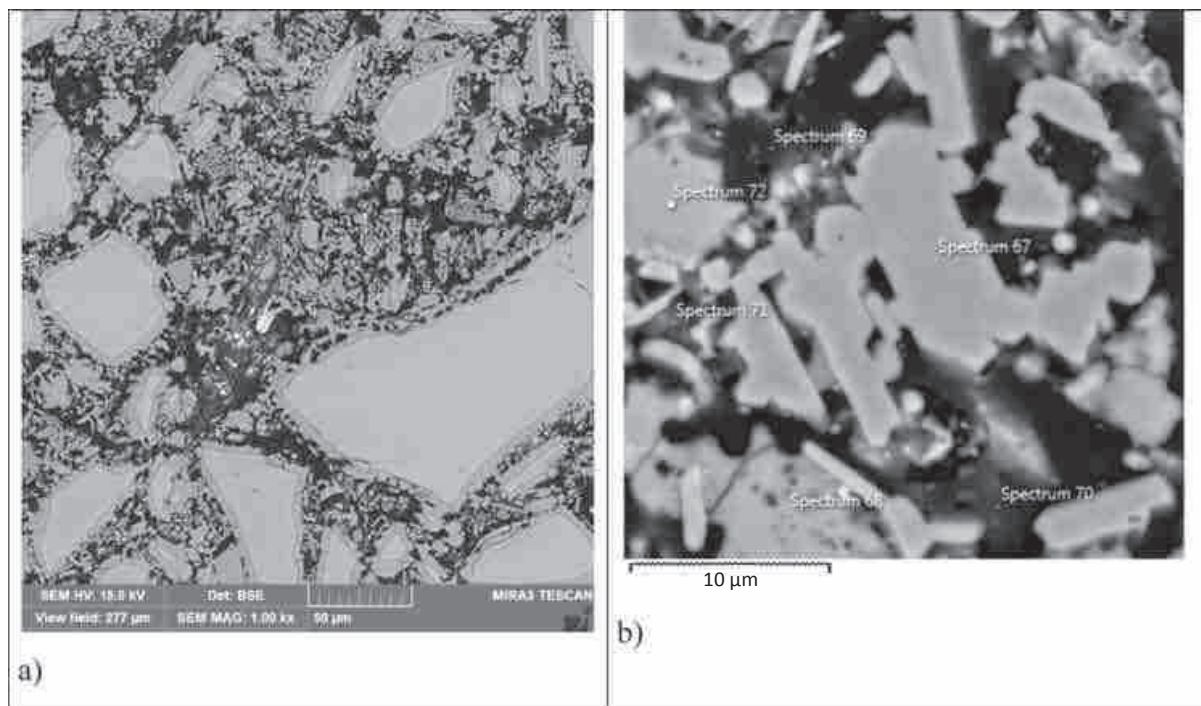
W głębszych partiach próbki, ok. 6 mm od powierzchni kontaktu betonu z narostem, obserwowano mikrostrukturę mniej porowatą, zwartą z drobnokrystaliczną osnową. Większe pory szczelinowe widoczne były wzdłuż dużych ziaren SiC (ryc. 8).



Ryc. 8. Mikrografia LM – mikrostruktura strefy wewnętrznej, mniej zmienionej (C) – zwartej

W porównaniu do wyżej opisanych stref w osnowie betonu strefy zwartej obserwowano mniejsze obwódki reakcyjne (SiO_2) wokół ziaren SiC i mniejsze pory niż w obszarach bliżej czoła betonu (ryc. 8). W mikrostrukturze widoczne były pory otwarte o średnicy najczęściej od ok. 0,5 do 15 μm .

Na rycinie 9 a i b przedstawiono mikrostrukturę mniej zmienioną betonu z punktami pomiarowymi (tab. 5).



Ryc. 9. Mikrografia SEM betonu po pracy – obszar pomiarowy C, strefa mniej zmieniona, zwarta (a); punkty pomiarowe składu chemicznego metodą EDS (b)

Tabela 5

Skład chemiczny (% mas.) i fazowy z punktów pomiarowych zaznaczonych na rycinie 9 b

Skład tlenkowy	Spectrum 67 korund	Spectrum 68 krystobalit	Spectrum 69 r.st. mullitu	Spectrum 70 faza szklista	Spectrum 71 anortyt	Spectrum 72 krystobalit
Na ₂ O	–	–	–	–	0,6	–
Al ₂ O ₃	99,4	0,7	85,4	27,0	44,6	0,6
SiO ₂	0,6	99,3	14,6	72,2	34,9	99,4
P ₂ O ₅	–	–	–	–	0,8	–
CaO	–	–	–	0,8	19,1	–
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dla zilustrowania zmian wielkości porów przeprowadzono pomiary średnicy porów w mikrostrukturze betonu, idąc od strefy reakcyjnej w głąb próbki betonu po pracy, które przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Średnica porów otwartych w osnowie betonu po pracy w kotle rusztowym

Parametry	Strefa		
	reakcyjna (B)	wewnętrzna (C)	
		porowata	zwarta
Średnia średnica [μm]	13,2	11,7	3,1
Odchylenie standardowe	7,6	8,2	2,1
Błąd standardowy	0,6	0,6	0,2
Max. średnicy [μm]	43,7	60,4	13,8
Min. średnicy [μm]	2,2	1,7	0,4
Mediana [μm]	11,6	9,7	2,6

6. Omówienie wyników

W próbce betonu po pracy w kotle rusztowym obserwowano charakterystyczne, strefowe zmiany mikrostruktury. Mikroskopowo wyróżniono 3 strefy: zewnętrzną (obszar pomiarowy A), przejściową – reakcyjną (obszar pomiarowy B) i wewnętrzną (obszar pomiarowy C).

Strefa zewnętrzna wykształcona była w postaci brunatnego narostu o odmiennej mikrostrukturze niż pozostała część próbki betonu. Barwa narostu związana była z obecnością faz z udziałem pierwiastków metalicznych, m.in. żelaza, tytanu, cynku i chromu. Pierwiastki te budowały strukturę spineli złożonych typu hercynitu (Fe,Mg)Al₂O₃ z podstawieniami ZnO ok. 3% mas. i Cr₂O₃ ok. 1% mas. (pigmentów fazy szklistej) oraz struktury typu ilmenitu (Fe,Mg)TiO₃. Powstawanie narostu wiązało się z tworzeniem się niskotopliwych eutektyk w układzie Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ z udziałem roztworów stałych z szeregu al-

bit-anortyt ($(Ca,Na)AlSi_2O_8$). Reakcja tworzenia glinokrzemianów wapniowych bogatych w Na_2O była wynikiem kontaktu gazów i pyłów z kotła ze składnikami zawartymi w betonie w czasie jego pracy. Obserwowane w mikrostrukturze liczne pory zamknięte o średnicy do ok. $300\ \mu m$, pory otwarte i mikropełnięcia wskazują na procesy spiekana w obecności fazy ciekłej lub/i odprowadzania produktów gazowych z części wyrobu. Nie można wykluczyć w korozji betonów penetracji, poprzez pory otwarte i pełnięcia, gazowego produktu SO_2 , powstałego w wyniku spalania węgla i niekorzystnej roli siarczanów. Obecność siarki w obszarach osnowy wykazano w strefie reakcyjnej, badając skład chemiczny w mikroobszarze techniką SEM/EDS (tab. 2, ryc. 5).

Głównym obszarem, w którym dochodziło do zmiany mikrostruktury podczas pracy była strefa reakcyjna betonu. Z obserwacji mikroskopowych w świetle odbitym i z badań SEM/EDS wynika jednoznacznie, że w strefie reakcji korozji ulegały ziarna palonki mullitowej, jak i ziarna SiC, wokół których obserwowano obwódki reakcyjne. Obwódki reakcyjne wokół ziaren palonki zbudowane były z rekrytalizowanego anortytu wzbogaconego w Na_2O (ryc. 4–5, tab. 2). Obwódki reakcyjne wokół ziaren SiC reprezentowane były przez polimorficzną odmianę krzemionki (SiO_2) w postaci krystobalitu, który zidentyfikowano metodą XRD (tab. 3). Zmianom chemicznym towarzyszyły najprawdopodobniej zmiany objętości, generujące naprężenia wewnętrzne, co sugerują obserwacje dotyczące obecności pełnięć w badanych preparatach czy poszerzania się porów w strefie reakcyjnej (tab. 6).

Powstanie krystobalitu musiało nastąpić w warunkach utlenienia i silnego przegrzania wyrobu, w czasie którego utworzyła się ciekła faza szklista. Penetracja składników korodujących, doprowadzanych z zewnątrz do wyrobu, odbywała się poprzez ciekłą fazę szklistą. O rodzaju składników oddziałujących na badany beton świadczy skład chemiczny fazy szklistej występującej w naroście, który bogaty był w SiO_2 . Na podstawie tabeli 1 udział masowy tlenków w fazie szklistej można określić następująco: SiO_2 – ponad 66%, Al_2O_3 – 16–17%, K_2O – nieco ponad 5%, P_2O_5 – ok. 3,5%, CaO – ok. 2%, Fe_2O_3 – bliski 2%, TiO_2 – nieco ponad 1%, MgO – blisko 2% mas. i Na_2O – 1–2%. Dla porównania należy przytoczyć skład chemiczny fazy szklistej osnowy betonu z obszaru na głębokości kilku mm od powierzchni kontaktu betonu z narostem (obszar pomiarowy C), gdzie oznaczono głównie (tab. 5): SiO_2 (ok. 72% mas.), Al_2O_3 (27% mas.) i CaO (0,8% mas.).

7. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że głównymi czynnikami powodującymi pracę awaryjną (wypięcie się kształtek z zaczepów) badanych betonów była korozja chemiczna i mechaniczna.

Korozja polegała na wytworzeniu się warstwy narostu w wyniku reakcji unoszących się składników stałych i gazowych (z rozkładu biomasy) oraz z produktów utlenienia SiC (znajdującego się w betonie). Generalnie narost powinien zabezpieczać przed wnikaniem produktów współspalania z komory kotła w głąb betonu. Jednak poniżej kontaktu narostu z betonem powstała strefa reakcyjna, w której wydzielila się faza ciekła bogata w SiO_2 i domieszki (m.in. alkalia, żelazo, fosfor), które obniżały jej lepkość i ułatwiały wnikanie do betonu.

Stwierdzono, że wokół ziaren SiC powstały produkty utlenienia, z których wykrył się krystobalit, co mogło powodować zmiany objętości i wymiarów liniowych kształtek. Efektem takich reakcji były naprężenia wewnętrzne, które mogły przekraczać lokalną wytrzymałość tworzywa, co skutkowało poszerzaniem się porów, tworzeniem pęknięć i wzrostem porowatości. Wzrost porowatości mógł ułatwić wnikanie gazowych produktów współspalania do betonu, m.in. fosforu i siarki.

Przeprowadzone badania wskazują, że w przypadku zastosowania w obmurzu kotła rusztowego betonów zawierających SiC w wyniku przegrzania w części sklepienia zapłonowego, proces utlenienia SiC i reakcja z alkalią przyspieszają niszczenie. Ograniczenie tych procesów wymagałoby ograniczenia przegrzania, co trudne jest do osiągnięcia w przypadku współspalania wykorzystującego biopaliwa o zmiennym składzie lub, co łatwiejsze do osiągnięcia w praktyce, wyeliminowanie wyłożyń monolitycznych z udziałem SiC*.

Literatura

- [1] Grudziński, Z. *Fakty: węgiel – energetyka w Polsce*, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2013, s. 87–105.
- [2] Strategia rozwoju energetyki odnawialnej, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, wrzesień 2000, <http://www.pga.org.pl/prawo/strategia-OZE.pdf> (10.02.2015).
- [3] Rezolucja Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 lipca 1999 r. w sprawie wzrostu wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych, M.P. z 1999 r. nr 25, poz. 365.
- [4] Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/76/WE z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów, Dz.Urz. WE L 332 z 28.12.2000, s. 91.
- [5] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, Dz.U. z 2001 r. nr 62, poz. 628, roz. 6, art. 44, pkt 8.
- [6] Polityka energetyczna Polski do 2025, Ministerstwo Gospodarki i Pracy, 4 styczeń 2005, http://www.oze.bpp.lublin.pl/dokumenty/kraj_meryt/pol_energ.pdf (12.02.2015).
- [7] Janota Bzowski J., Ocena strategii rozwoju energetyki odnawialnej oraz kierunku rozwoju energetycznego wykorzystania biomasy rolniczej wraz z propozycją działań, Warszawa, sierpień 2005, http://www.mos.gov.pl/g2/big/2009_04/da719c46e3abfae19d5d611ad5607a4e.pdf (08.02.2015).

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [8] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, Dz.U. UE L 09.140.16.
- [9] R o s z k o w s k i A., *Agroenergetyka w Polsce – przegląd perspektyw*, [w:] *III Konferencja „Stan polskiej energetyki odnawialnej”*, Poświętne, 9–10.12.2004 r., Regionalne Centrum Doradztwa Rolniczego i Rozwoju Obszarów Wiejskich, Poświętne 2004.
- [10] „BP Statistical Review of World Energy” 2007, June.
- [11] K u b i c a K., Spalanie biomasy i jej współspalanie z węglem – techniki, korzyści i bariery, http://conbiot.ichpw.zabrze.pl/25_Spalanie_biomasy_i_jej_wspo3spalanie_z_weglem.pdf (12.02.2015).
- [12] Y i n C., Y i n C., R o s e n d a h l L.A., K æ r S.K., *Grate-firing of biomass for heat and power production*, „Progress in Energy and Combustion Science” 2008, Vol. 34, No. 6, s. 725–754.
- [13] C z e c h o w s k i J., W a l a T., P o d w ó r n y J., S t e c K., *Korozja wyłóżek ogniotrwałych w kotłach fluidalnych ze współspalaniem*, „Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials” 2013, nr 2, s. 145–150.
- [14] C z e c h o w s k i J., M a l i n o w s k a T., M a j c h r o w i c z I., *Betony ogniotrwałe o zwiększonej odporności korozyjnej dla potrzeb energetyki*, Sprawozdanie 3708/2N033 S11/100407/GB/BT/2011, nieopublikowane.
- [15] G n u t e k Z., K o r d y l e w s k i W., *Maszynoznawstwo energetyczne: wprowadzenie do energetyki cieplnej*, wyd. 2 uzup., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003 (rozdział 8).
- [16] S t r z a l k a R., U l b r i c h R., E i c k e r U., *Propozycja modelu procesu spalania biomasy w kotle rusztowym*, „Inżynieria i Aparatura Chemiczna” 2010, nr 4, s. 74–75.
- [17] H a r ł u k o w i c z A., *Obmurza kotłów rusztowych*, <http://ebmp.pl/Image/Andrzej%20Harlukowicy%283%29.pdf> (23.02.2015).
- [18] P i e c h J., *Piece ceramiczne i szklarskie*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2001 (rozdział 13).
- [19] N a d a c h o w s k i F., *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*, Śląsk, Katowice 1972, s. 51–53.
- [20] C z e c h T., S o b c z y k A.T., J a w o r e k A., K r u p a A., *Porównanie własności fizycznych popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego, brunatnego i biomasy*, Konferencja POL-EMIS, Sienna 2012, 73–82, http://www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol_%202012/Czech%2073-82.pdf (10.03.2015).
- [21] B a s h i r M.S., J e n s e n P.A., F r a n d s e n F., W e d e l S., D a m - J o h a n s e n K., W a d e n b ä c k J., P e d e r s e n S.T., *Ash transformation and deposit build-up during biomass suspension and grate firing: Full-scale experimental studies*, „Fuel Processing Technology” 2012, Vol. 97, s. 93–106.
- [22] Ś c i a ż k o M., Z u w a ł a J., P r o n o b i s M., *Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce*, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla Politechniki Śląskiej, Zabrze–Gliwice 2007.
- [23] T c h ó r z J., *Współspalanie biomasy i paliw wtórnych w kotłach energetycznych. Konferencja naukowo-techniczna, Zakopane, 12–14 maja 2004*, Izba Gospodarcza Energetyki i Ochrony Środowiska.

TERESA WALA
JERZY CZECHOWSKI
BRONISŁAW PSIUK

MICROSTRUCTURE OF REFRACTORY CASTABLE
FROM THE GRATE-FIRED BOILER AFTER WORK
IN THE CO-FIRING OF COAL AND BIOMASS CONDITIONS

Keywords: microstructure, castable corrossion, grate-fired boiler, biomas.

The manuscript presents microstructural studies of aluminosilicate with the addition of SiC refractory castable from the grate-fired boiler after service in the co-firing of coal and biomass conditions. Light microscopy (LM), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM / EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used. It was shown that the cause of rapid wear of the concrete was both mechanical and chemical corrosion. Chemical corrosion was based mainly on SiC grains reaction with the gaseous and solid phases contained the alkali, MgO, CaO, sulfur and phosphorus components. Due to chemical reactions between components the accretion was formed and subsequent process of liquid phase secretion and infiltration of refractory material was observed. The mechanical corrosion was the result of high mechanical stresses in the material initiated by SiC oxidation and formation of cristobalite. It led to the dimensional changes of the castable and formation of numerous microcracks and cracks that weaken the strength of the material.