

Zastosowanie mikroskopu wysokotemperaturowego do badania zachowania się pyłów i osadów kotłowych pochodzących z gazów procesowych

Przedstawiono sposób wykorzystania mikroskopu wysokotemperaturowego do celów poznawczych procesów przemysłowych. Opisano metodę badania pod względem jej zastosowania w wysokiej temperaturze, z uwzględnieniem wpływu atmosfery utleniającej i ochronnej oraz sposobu przygotowania próbek do analizy różnych materiałów. Zaprezentowano wyniki badania w mikroskopie wysokotemperaturowym próbek osadu pyłu odlotowego, pochodzącego z procesu rafinacji kwasu siarkowego, prowadzone w atmosferze powietrza i argonu. Wskazano na możliwość zachodzenia reakcji, których potwierdzenie wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań. W wyniku pracy okazał się, że przybliżona ocena procesu i mechanizmu gromadzenia się spieków kotłowych jest możliwa tylko w połączeniu badań w mikroskopie wysokotemperaturowym z badaniami składu chemicznego, fazowego oraz analizą gazów.

1. Wstęp

W myśl ustawy o odpadach, dążąc do poprawy środowiska naturalnego, wielu producentów wprowadziło lub stara się wprowadzać nowe technologie, które zapobiegają powstawaniu lub ograniczają ilość odpadów. Do odpadów należy zaliczyć także popioły i osady pochodzące z instalacji odpylających w przemyśle energetycznym i chemicznym. W ostatnich latach, dzięki postępowi technologicznemu usprawniającemu procesy odpylania, wiele problemów natury technicznej zostało rozwiązanych. Obecnie budowane układy odpylające są efektywniejsze, mniejsze i coraz częściej stosowane. Jednak zanim gaz procesowy trafi do jednostki odpylającej, zostaje schłodzony w celu odzysku energii cieplnej pochodzącej ze spalania paliw. Obecne w gazie procesowym tlenki i sole me-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

tali, w wyniku chłodzenia, deponują się na elementach kotłów. Zgromadzona warstwa pyłu na elementach kotła uniemożliwia prawidłowe jego funkcjonowanie, co prowadzi do nieplanowanych postojów instalacji i generuje dodatkowe koszty. Częstotliwość postojów związana jest z wieloma czynnikami, do których należą m.in. własności fizykochemiczne pyłów sprzyjające ich intensywnemu osadzaniu się.

O ile skład chemiczny pyłów określa się dla próbki pobranej z miejsca zalegania pyłów, to pozostaje do rozwiązania problem ustalenia mechanizmu narastania osadów. Ze względów technicznych nie ma możliwości obserwacji, w jakim zakresie temperatury zjawisko narastania jest największe. Zjawisko to występuje m.in. podczas spalania półproduktu pochodzącego z procesu rafinacji kwasowej (tzw. mieszanina porafinacyjna), której głównymi składnikami są: kwas siarkowy (ok. 60%), związki organiczne (ok. 25%) i woda (ok. 15%). W czasie spalania mieszaniny porafinacyjnej powstaje gaz procesowy, który zawiera dwutlenek węgla, wodę i ok. 2 mol/obj. dwutlenku siarki (SO_2). Dwutlenek siarki w kolejnych etapach procesu jest konwertowany do trójtlenku siarki i skraplany w postaci 97,5% kwasu siarkowego. Stężony kwas siarkowy jest następnie zwracany do procesu rafinacji. Dodatkowo w procesie spalania powstają tlenki i siarczany metali (pył). Ponadto, mieszanina porafinacyjna zawiera również niewielką ilość jonów metali, pochodzących z korozji układów technologicznych oraz z procesu neutralizacji produktów rafinacji. Pył jest usuwany w elektrofiltrze, i stanowi odpad, który jest następnie unieszkodliwiany.

W celu zapewnienia bezpiecznych warunków pracy elektrofiltra, gaz procesowy musi być wcześniej schłodzony do temperatury $< 500^\circ\text{C}$. Proces ten jest prowadzony w kotle parowym znajdującym się bezpośrednio przed elektrofiltrem.

W wyniku chłodzenia gazu procesowego w kotle (gaz płynie w rurkach kotła), na wewnętrznych ściankach rurek odkłada się warstwa pyłu, który jest okresowo usuwany, w celu zapewnienia prawidłowych warunków eksploatacyjnych pieca i kotła.

Na zachowanie się pyłów szczególnie istotny wpływ ma temperatura i skład gazu procesowego z komory spalania. Toteż optymalizacja procesów spalania i składu surowców ma istotne znaczenie dla zapewnienia bezawaryjnej pracy układów technologicznych. W ocenie powyższych parametrów ważną rolę odgrywają badania laboratoryjne, prowadzone na próbkach reprezentacyjnych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych.

Celem pracy jest przedstawienie zastosowania mikroskopu wysokotemperaturowego do badania wpływu temperatury i atmosfery na topienie pyłu (spieku kotłowego) pochodzącego z gazu procesowego.

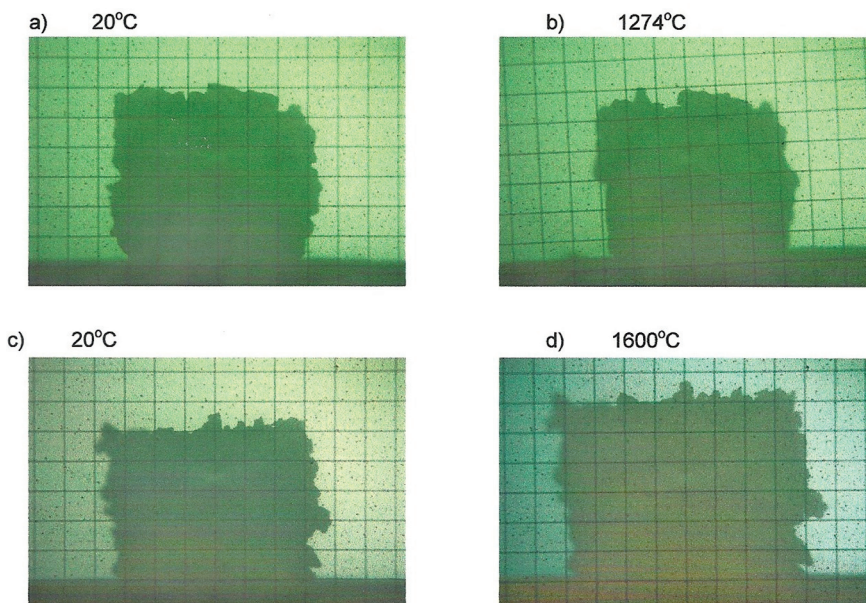
2. Badania w mikroskopie wysokotemperaturowym

Badanie w mikroskopie wysokotemperaturowym polega na ciągłej obserwacji próbki i ręcznym lub fotograficznym rejestrowaniu zmian jej kształtu w funkcji temperatury. Dostarcza ono cennych informacji o zachowaniu się materiału podczas ogrzewania i często odzwierciedla w sposób przybliżony zachowanie się materiału w różnych procesach przemysłowych, gdzie dominującą rolę odgrywają zjawiska zachodzące na granicy dwóch faz – ciekłej i stałej [1–4]. Zarejestrowane zmiany kształtu próbki poddawane są analizie metodami graficznymi lub przez zastosowanie algorytmów przetwarzania i analizy obrazów (za pomocą kamery CCD obserwującej wewnątrz komory grzejnej pieca). Zarejestrowanie obrazu próbki w kolejnej temperaturze badania pozwala m.in. określić: temperaturę spiekania, topnienia, mięknięcia lub inną charakterystyczną temperaturę, odpowiadającą ekstremum lub punktowi przegięcia na krzywej zależności zmiany wymiarów próbki w funkcji temperatury.

W mikroskopie wysokotemperaturowym firmy Leitz stosuje się próbki o wysokości i szerokości ok. 3 mm. Próbką może być zaformowana z proszku lub może być fragmentem próbki pierwotnej. Modernizacja układu optycznego oraz zasilania piecyka mikroskopu firmy Leitz pozwoliło na obserwację zachowania się próbki podczas jej ogrzewania od temperatury pokojowej do 1600°C, z regulowaną szybkością grzania do 9°C/min. Ponadto, możliwe jest wprowadzenie do komory piecyka strumienia powietrza lub gazu obojętnego z regulowaną szybkością przepływu.

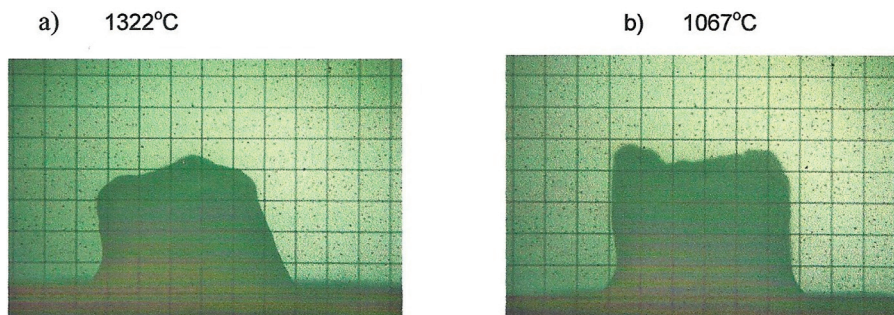
Obraz próbki jest rejestrowany za pomocą aparatu cyfrowego wmontowanego w układ optyki mikroskopu. Parametry aparatu zapewniają rejestrację obrazu próbki zarówno podczas jej kurczenia, jak i rozszerzania, a także lokalnego puchnięcia, np. podczas uwalniania się gazów z próbki. Do rejestracji obrazu próbki w temperaturze powyżej 1000°C nie jest potrzebne stosowanie filtrów w układzie optyki, dzięki czemu uzyskuje się rzeczywisty obraz próbki, tak jak przedstawia to rycina 1.

Poprzez zmianę wymiarów próbki rozumie się zmianę pola przekroju próbki obserwowanej w mikroskopie wysokotemperaturowym i pola zarejestrowanego w postaci zdjęć (ryc. 1). Widoczny czarny pas na obu zdjęciach to podkładka, zazwyczaj stosuje się podkładkę z tlenku glinu, ale może to być inny materiał, np. do celu badania kąta zwilżania między próbką a podkładką, co zobrazowano na rycinie 2. W szczególnych przypadkach, np. w celu uniknięcia reakcji między próbką a tlenkiem glinu, stosuje się podkładkę platynową. Wielkość próbki i podkładki umożliwiają wizualną ocenę wniknięcia materiału próbki w podłoże lub wręcz przereagowanie próbki z podłożem.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Obraz próbki zarejestrowany w mikroskopie wysokotemperaturowym firmy Leitz:
a) i b) skałki, c) i d) piasek kwarcowy



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Obraz próbki zarejestrowany w mikroskopie wysokotemperaturowym firmy Leitz:
a) próbka wycięta z kawałka narostu pobranego ze ściany kotła fluidalnego, b) siarczan potasu –
próbka zaformowana na sucho

Do obliczenia pola powierzchni obserwowanego przekroju można stosować planimetr lub opracowany specjalnie program komputerowy, pozwalający zliczać punkty czarne w obszarze wyznaczonym przez kontur próbki z pominięciem linii siatki mikroskopu.

3. Przykład wykorzystania mikroskopu wysokotemperaturowego do analizy rzeczywistego problemu

W pracy przedstawiono sposób zastosowania mikroskopu wysokotemperaturowego do badania próbek spieku kotłowego, o znanym składzie chemicznym, pochodzącego z gazu procesowego powstającego w czasie spalania mieszaniny porafinacyjnej w procesie rafinacji kwasowej. Uzyskane wyniki badania należy traktować poglądowo jako fragment badań niezbędnych do ustalenia przyczyn powstawania spieku.

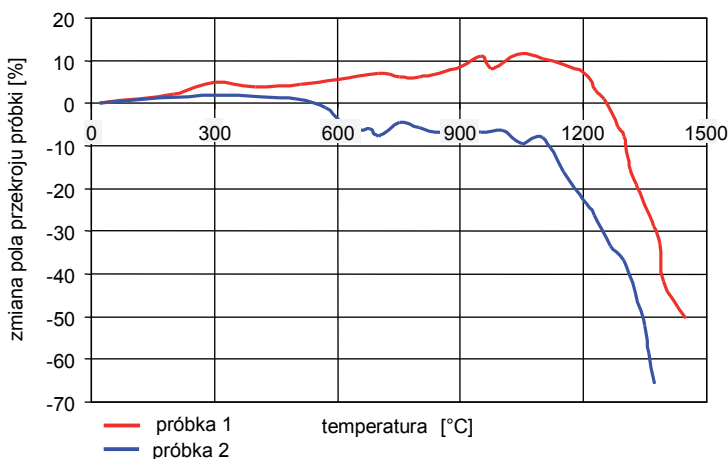
3.1. Próbki do badań

Próbki do badania w mikroskopie wysokotemperaturowym pochodziły z osadów pobranych z dwóch różnych obszarów temperaturowych kotła parowego do chłodzenia gazu procesowego, powstającego w czasie spalania mieszaniny porafinacyjnej. Próbka 1 została pobrana z pierwszej części kotła (temperatura > 600°C), natomiast próbka 2 była pobrana z drugiej części kotła (temperatura < 550°C). Temperatura w komorze spalania nie przekraczała 1300°C. Próbka 1 była w postaci warstw ciemnego koloru nałożonych jedna na drugą, a próbkę 2 stanowiły kruche grudki koloru żółtego. Obie próbki charakteryzowała różna zawartość siarki – znacznie wyższa w próbce pochodzącej z obszaru chłodniejszego (powyżej 15%) oraz różny stosunek sodu do żelaza.

W celu ułatwienia interpretacji uzyskanych wyników wykonano badania uzupełniające metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W próbce 1 zidentyfikowano: Fe_2O_3 (hematyt), Na_2SO_4 (thenardyt), $\text{Na}_2(\text{SO})_4$ i $(\text{K}_{0,07}\text{Na}_{0,93})_2\text{SO}_4$. W próbce 2 zidentyfikowano: Fe_2O_3 (hematyt), $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ i $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (ferrinatrit).

3.2. Badanie wpływu temperatury i atmosfery na zachowanie się próbek pyłów

Próbki pyłów zbadano podczas ogrzewania w mikroskopie wysokotemperaturowym w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania 4°C/min. Szybkość przepływu gazu wprowadzanego do komory piecyka wynosiła 150 l/godz. Wynik badania przedstawiono na rycinie 3.



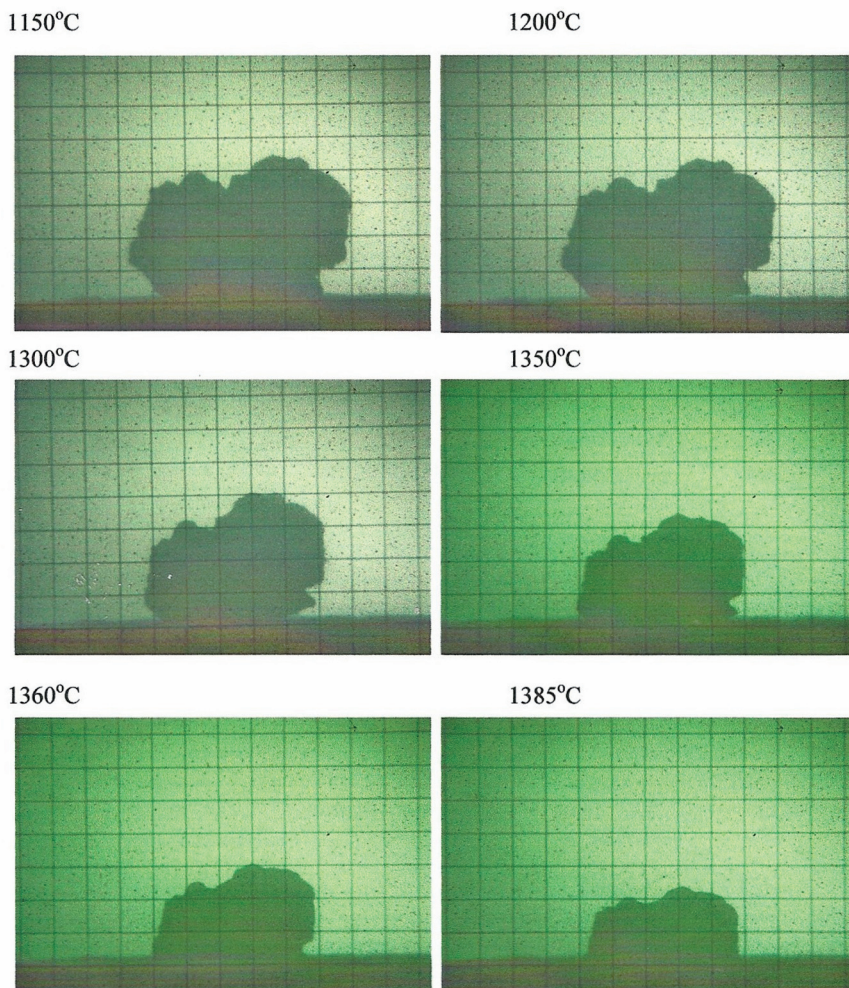
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 3. Zmiana wymiarów próbki pyłu odlotowego badanej w atmosferze utleniającej

Podczas badania próbki pyłu pochodzącej z obszaru chłodniejszego (próbka 2) zaobserwowano jej dymienie w zakresie temperatury 635–1100°C. Zjawiska dymienia nie zaobserwowano dla próbki pyłu pochodzącej z obszaru gorącego (próbka 1).

Zdjęcia próbki 2, widoczne na rycinie 4, wykonane w temperaturze 1150°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C, 1360°C i 1385°C, przedstawiają zachowanie się materiału próbki związane z mięknięciem i topieniem, prowadzącym do rozlania się próbki na podkładce – co stwierdzono po badaniu.

Podczas badania próbki 2 do temperatury 1100°C obserwowano wyraźny kontakt podstawy próbki z podłożem. W temperaturze 1150°C (ryc. 4) kontakt próbki z podłożem uległ skróceniu, co jest widoczne w postaci przerwy w prawym odcinku linii kontaktu próbki z podłożem i na kolejnym zdjęciu wykonanym w temperaturze 1200°C i 1300°C. W temperaturze 1350°C próbka „osiada” na podkładce, a kontur próbki uległ „wygładzeniu”. Na zdjęciach wykonanych w temperaturze 1360°C i 1385°C widać, że próbka 2 zwilża podłoże.



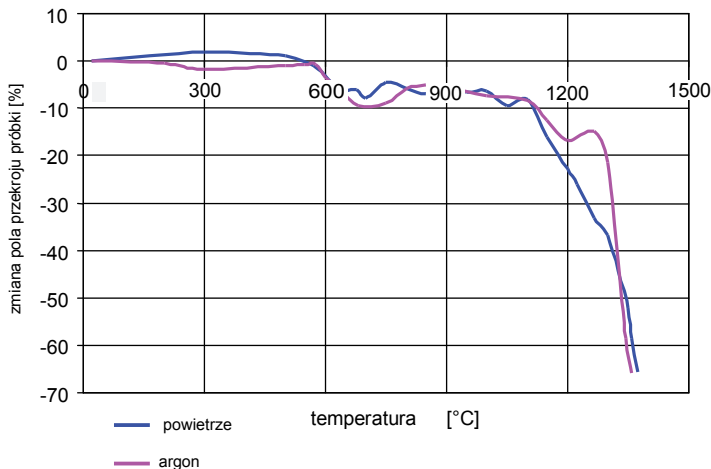
Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. Obraz próbki 2 zarejestrowany w mikroskopie wysokotemperaturowym firmy Leitz

W celu ustalenia wpływu powietrza na zachowanie się próbki 2 podczas ogrzewania wykonano ponowne badanie w mikroskopie wysokotemperaturowym, przy czym do komory piecyka wprowadzono argon z taką samą szybkością przepływu – 150 l/godz. Wynik badania przedstawiono na rycinie 5.

Oznaczenie straty prażenia dla obu przypadków (powietrze i argon) potwierdziło ubytek masy próbki 2 w wyniku ogrzewania. W obu przypadkach obserwowano dymienie oraz zarejestrowano takie samo zmniejszenie się wymiarów tej próbki, w tym samym zakresie temperatury.

W próbce 2 badanej w atmosferze argonu zarejestrowano znaczną zmianę wymiarów próbki w temperaturze pomiędzy 1230 a 1300°C, niewystępującą podczas badania tej próbki w atmosferze powietrza.

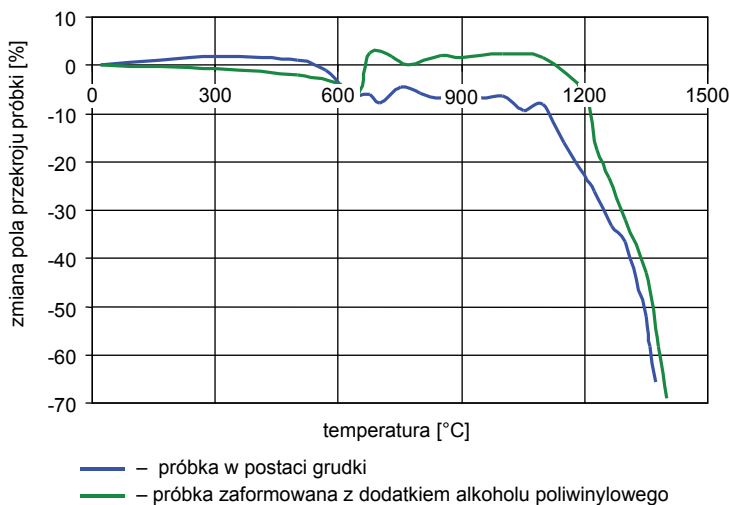


Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 5. Zmiana wymiarów próbki 2 badanej w atmosferze utleniającej i ochronnej

We wstępie wspomniano o znaczeniu reprezentatywności próbek do badań związanej m.in. z postacią próbki do badań. Zgodnie z procedurą postępowania opisaną w normach przedmiotowych [5], próbkę do badań w mikroskopie wysokotemperaturowym przygotowuje się zwykle przez zaformowanie rozdrobnionego materiału do badań, a w przypadku trudności z zaformowaniem materiału stosuje się dodatek acetonu (np. do glin) lub alkoholu poliwinylowego (np. do piasku kwarcytowego). Jeśli próbka do badań pochodzi z wyrobu, np. kawałka obmurza, dużego ziarna, płyty włóknistej, napieku lub osadu zwartego, to należy ją przygotować do badania w mikroskopie w taki sposób, aby nie zmieniać jej spójności w porównaniu ze spójnością próbki pierwotnej.

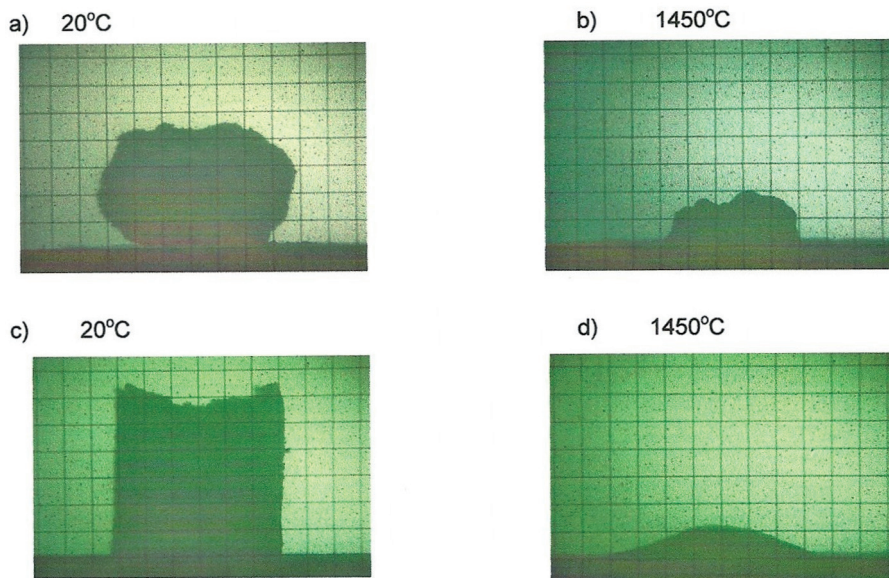
Na przykładzie próbki 2, która pochodziła z osadu w formie grudek, a ponadto charakteryzowała się dymieniem podczas ogrzewania, przedstawiono wpływ sposobu przygotowania próbki na wynik badania. Zmiana wymiarów próbki 2, w postaci grudki z osadu, podczas jej ogrzewania w atmosferze powietrza z szybkością 4°C/min (ryc. 3) w sposób istotny różniła się od zmiany wymiarów próbki 2, w postaci kostki zaformowanej z dodatkiem alkoholu poliwinylowego z proszku po rozdrobnieniu grudki, co przedstawiono na rycinie 6. Podczas badania próbki zaformowanej z proszku obserwowano nasilone dymienie próbki w temperaturze 730–805°C, co odpowiada znacznemu wzrostowi wymiarów próbki.



Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Wpływ sposobu przygotowania próbki 2 na wynik badania

Na rycinie 7 przedstawiono obraz próbki 2 przygotowanej do badania, czyli w temperaturze 20°C oraz po ogrzaniu jej do temperatury 1450°C w atmosferze powietrza.

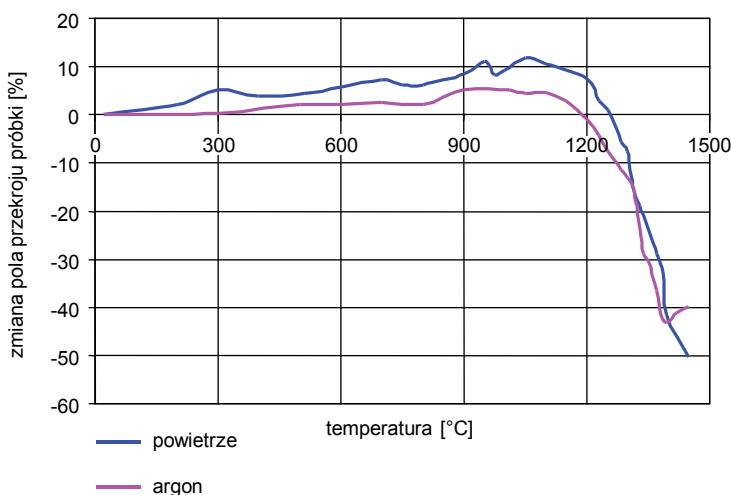


Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 7. Obraz próbki 2 ogrzewanej w atmosferze powietrza: a) i b) – próbka w postaci grudki, c) i d) – próbka zaformowana z dodatkiem alkoholu poliwinylowego

W próbce zaformowanej z dodatkiem alkoholu poliwinylowego zaobserwowano płynięcie próbki (ryc. 7 d) zapoczątkowane w temperaturze 1380°C.

Jakkolwiek w próbce 1 nie stwierdzono ubytku masy w temperaturze 650°C ani dymienia podczas ogrzewania jej w atmosferze powietrza, to do celów porównawczych zbadano zachowanie się próbki 1 podczas ogrzewania w atmosferze argonu, a wynik badania przedstawiono na rycinie 8. Porównanie zmian próbki 1 zachodzących podczas ogrzewania jej w różnej atmosferze oraz fakt zidentyfikowania w tej próbce mieszaniny siarczanów sodu i tlenku żelaza (III) pozwala przypuszczać, że w zakresie temperatury poniżej 900°C zachodzą reakcje między zidentyfikowanymi składnikami. Dla układu równowagowego $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ i niskiego stężenia K_2SO_4 [6] wynika, że w przedziale temperatury ok. 200–840°C stabilny jest tylko roztwór stały Na_2SO_4 .



Źródło: Jak w tab. 1.

Ryc. 8. Zmiana wymiarów próbki 1 badanej w atmosferze utleniającej i ochronnej

W zakresie temperatury od 900°C do 1100°C w atmosferze powietrza zachodzą reakcje, których nie obserwuje się podczas badania w atmosferze argonu. Do wyjaśnienia wpływu atmosfery niezbędne byłoby uzupełnienie badania w mikroskopie wysokotemperaturowym, np. o badania DTA/TG, które w połączeniu ze znajomością składu próbki 1 pozwoliłyby zinterpretować zachowanie się badanego materiału w warunkach rzeczywistych.

Z przedstawionych wyników badań w mikroskopie wysokotemperaturowym wynika, że badanie to nie jest wystarczające do oceny zachowania się próbki w wa-

runkach rzeczywistych, ale stanowi interesujący wyznacznik kierunku dalszych analiz.

4. Wnioski

– Mikroskop wysokotemperaturowy stanowi użyteczne narzędzie do badania zachowania się materiału w warunkach zbliżonych do rzeczywistych pod względem temperatury i atmosfery. Należy pamiętać, że wynik badania odnosi się do zmian wymiarów próbki w całości i nie pozwala na interpretację reakcji zachodzących w próbce podczas badania, ale w połączeniu z dodatkową wiedzą na temat przedmiotu badania pozwala na bardziej precyzyjną interpretację wyników. Interpretacja wyników badania w mikroskopie wysokotemperaturowym często więc wymaga przeprowadzenia dodatkowych analiz.

– Badania próbek spieków pobranych z różnych miejsc kotła wskazują na znaczący wpływ temperatury na ich właściwości fizykochemiczne. Dymienie próbki 2 może być spowodowane rozkładem siarczynu żelaza (II) obecnego w próbce, które rozpoczyna się w temperaturze ok. 500°C: $2\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$ (dwa i trójtlenek siarki w połączeniu z parą wodną dają mgłę kwasu siarkowego – biały dym). Taka próba wyjaśnienia dodatkowych zjawisk towarzyszących ogrzewaniu próbki w mikroskopie wysokotemperaturowym potwierdza celowość prowadzenia badań uzupełniających, w tym przypadku badań z wykorzystaniem analizatora gazów.

– Znajomość składu chemicznego i/lub fazowego próbki w połączeniu z wynikami badań w mikroskopie wysokotemperaturowym umożliwiają przybliżoną ocenę procesu i mechanizmu gromadzenia się spieków kotłowych. A w oparciu o znajomość wpływu temperatur i atmosfery pozwoli również przewidzieć zachowanie spieku kotłowego.

Literatura

- [1] A d a m s o n A.W., *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1963.
- [2] PN-82/G-04535 Paliwa stałe. Oznaczanie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu.
- [3] P e t r o v s k i j W.Y., O l e j n i k G.S., R a a b e J., *Oddziaływanie faz międzyziarnowych w złożonych siałonach*, „Polski Biuletyn Ceramiczny” 1992, nr 3, s. 45–50.
- [4] S u w a k R., Udoskonalenie metody oznaczania charakterystycznych temperatur w mikroskopie wysokotemperaturowym. Sprawozdanie ISCMBiO Nr 3585/100325/BL/2007.
- [5] BN-81/7001-01 Ceramika. Metody badań. Oznaczanie topliwości.
- [6] E y s e l W., *DTA and DSC of compounds and solid solutions in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$* , [w:] *Proceedings of the Third International Conference on Thermal Analysis, Davos, Switzerland, August 23–28, 1971*, ed. H.G. Wiedemann, Mettler Instrumente AG, Vol. 2, Davos 1971, s. 179–193.

RENATA SUWAK

APPLICATION OF HIGH-TEMPERATURE MICROSCOPE TO TESTS
THE BEHAVIOR OF DUST AND SLUDGE FROM THE PROCESS GASES

The paper presents the advantages of use of high-temperature microscope in order to explain industrial processes. It describes details of test method and application in high temperature including influence of oxidizing as well as protective atmosphere and method of samples preparation, of different materials. It presents the results of tests in high-temperature microscope of samples of dust precipitated from sulfur acid refining process, carried out in atmosphere of air and argon. It remarks on chemical reactions occurrence, leading to sulfates and iron oxide formation, but its confirmation requires of additional tests. Results of work have confirmed fact, that identification of process and mechanism of accumulation of sintered deposit is possible by combination of using high-temperature microscope with chemical, phase and gas analysis.