

# BADANIE PROCESÓW DEGRADACJI EKSPLOATOWANYCH ODLEWÓW DO RUR NURNIKOWYCH CYKLONOWYCH WYMIENNIKÓW CIEPŁA IV STOPNIA

Józef GAWLIK, Krzysztof HÜBNER, Andrzej KĘPIŃSKI, Jerzy SCHMIDT

**Streszczenie:** Przedstawiono charakterystykę rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń i technologii produkcji cementu. Zmiana składu paliw związana z dodatkami „paliw alternatywnych” znacząco przyspieszyła zużycie wykładzin rur nurnikowych. Przedstawiono wyniki badań zużycia rur nurnikowych cyklonowych wymienników ciepła, przeprowadzone w przemysłowych warunkach eksploatacyjnych. Przedstawiono przyczyny i kinetykę przyspieszonego zużycia tych elementów.

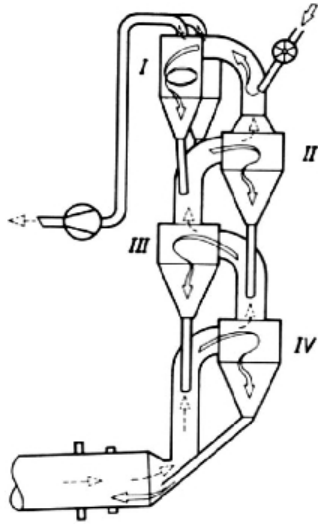
**Słowa kluczowe:** przemysłowa produkcja cementu, zużycie cyklonowych wymienników ciepła

## 1. Wprowadzenie

Produkcja cementu jest oparta głównie na tzw. „technologii suchej” z zastosowaniem wstępnego podgrzewania surowca w cyklonowym wymienniku ciepła i wstępnej karbonizacji przed podaniem go do pieca obrotowego [5, 19]. Do wstępnego podgrzewania mąki surowcowej jest stosowany podwójny (symetryczny), czterostopniowy (lub więcej) układ cyklonowych wymienników ciepła, współpracujących z prekalcyntorem lub komorą wzniosu. W układzie cyklonów mąka surowcowa jest podgrzewana stopniowo od cyklonu I stopnia, osiągając w cyklonie IV stopnia temperaturę ok. 800-900 °C. Dodatkowe paliwo dostarczane do prekalcyntora, powoduje wzrost temperatury gazów spalinowych z pieca obrotowego nawet do 1100 °C.

Na rys. 1 pokazany jest typowy schemat układu kalcynatora i czterech cyklonów stosowanych w ciągu technologicznym cementowni. Ciąg technologiczny składa się z cyklonów, numerowanych licząc kolejno od góry, od I do IV, oraz przewodów gazowych i przewodów transportujących mąkę surowcową. Spaliny z pieca obrotowego o temperaturze około 1000 – 1100°C są kierowane do rury wzniosowej, do której są też podawane dodatkowo paliwa alternatywne.

Mąka surowcowa o temperaturze otoczenia podawana jest w górnej części wieży do wylotu z cyklonu II stopnia. Następnie w cyklonie I stopnia mąka jest podgrzewana i po separacji od strumienia gazów trafia do rury spustowej w wylocie gazów cyklonu III stopnia. W cyklonie IV stopnia mąka surowcowa jest nagrzana do temperatury około 900°C i poprzez przewód spustowy podawana jest do pieca obrotowego. Cyklonowy wymiennik ciepła, w którym jest nagrzewana mąka surowcowa, pracuje równocześnie, jako odpylacz odśrodkowy. W wyniku ruchu wirowego następuje separacja mechaniczna gorących cząstek mąki surowcowej, które opadają do stożkowej części cyklonu, a gazy unoszące się do góry opuszczają cyklon poprzez rurę nurnikową. Do wnętrza cyklonu poprzez styczny wlot boczny jest podawana mieszanina gazowo – pyłowa o wysokiej temperaturze.



Rys. 1. Schemat typowego wymiennika 4-ro stopniowego w cementowni [19]

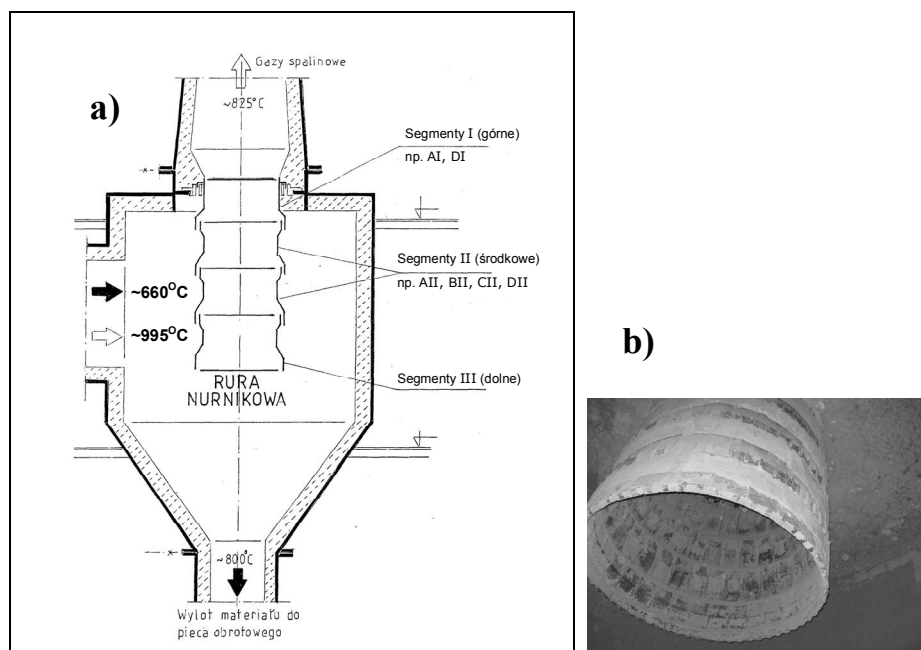
W osi cyklonu w jego środkowej części jest zamontowana rura nurnikowa, przez którą do góry wypływają oczyszczone i schłodzone gazy. Natomiast gorące cząstki pyłu (mąki surowcowej) opadają do stożkowej części cyklonu a następnie poprzez rurę zsypaną spadają poniżej. Wszystkie powierzchnie wewnętrzne każdego cyklonu oraz rury nurnikowej są narażone na działanie wysokich temperatur, kontakt z mieszaniną spalin zawierających agresywne związki chemiczne oraz nagrzaną mączką surowcową.

W przemyśle są stosowane różne rozwiązania konstrukcyjne cyklonowych wymienników ciepła i rur nurnikowych. Rury nurnikowe mogą być wykonane z materiałów ceramicznych lub metalowych. W cyklonowych wymiennikach ciepła IV stopnia rury nurnikowe na ogół są wykonane ze staliwa Fe-Cr-Ni.

Rury nurnikowe w cyklonach I i II stopnia są wykonywane zwykle z blach żaroodpornych, natomiast w cyklonach III i IV stopnia wykonuje się je z odlewanych segmentów ze staliwa żaroodpornego lub elementów ceramicznych. Producenci wymienników oraz cementownie stosują różne rozwiązania konstrukcyjne i materiałowe rur nurnikowych.

Obecnie w świecie jest stosowanych, co najmniej, 5 różnych konstrukcji rur nurnikowych z odlewów. Na rys. 2 pokazana jest konstrukcja rury nurnikowej produkowana przez firmę PIO Specodlew w Krakowie. Rura nurnikowa składa się z rzędu zawierającego 36 szt. odlewów Segment I, stanowiących górną część rury. W części środkowej znajdują się 2 rzędy po 36 sztuk odlewów Segment II. W części dolnej jest jeden rząd 36 odlewów Segment II. Odlewy dolne Segment II wewnątrz połączone są 36 łącznikami spinającymi. Odlewy poszczególnych rzędów połączone są przy pomocy korytek i wypustów. Pomiędzy odlewami segmentów na całym obwodzie są pozostawione szczeliny dylatacyjne.

Na rysunku 2b przedstawiono konstrukcję rury nurnikowej zamontowanej w cyklonie IV stopnia. Łąca poszczególnych rzędów uszczelniono warstwą ceramicznej masy żaroodpornej. To pokrycie ma na celu uszczelnienie konstrukcji i zapobieganie osadzaniu się mąki surowcowej. Cała konstrukcja narażona jest na wpływ wysokiej temperatury i oddziaływanie korozyjne przepływających gazów spalinowych.



Rys 2 Rura nurnikowa cyklonowego wymiennika ciepła, IV stopień, produkcji PIO Specodlew w Krakowie. a) – schemat konstrukcyjny; b) - widok konstrukcji

Przykładowo rura nurnikowa stopnia IV ma średnicę około 2500 mm i wysokość 2200 mm. Jest ona zmontowana z szeregu odlewanych segmentów o łącznej masie około 5000 kg. W cyklonowych wymiennikach ciepła IV stopnia rury nurnikowe na ogół są wykonywane z odlewów ze staliwa Fe-Cr-Ni. Konstrukcja pracuje w sposób ciągły w temperaturze 820-850°C i jest bezpośrednio narażona na kontakt z gorącymi spalinami z pieca obrotowego i prekalcyntora, które przepływają przez cyklonowy wymiennik ciepła. Analiza procesów, które zachodzą w cyklonach w czasie ich pracy jest zawarta w publikacji [12].

W ostatnim okresie ze względów ekonomicznych, oprócz paliwa podstawowego tj. pyłu węglowego czy mazutu w produkcji cementu używa się dodatkowo paliw alternatywnych. Ta zmiana warunków pracy całego układu podgrzewania maczki cementowej okazała się mieć istotny wpływ na szybsze zużycie i skrócenie żywotności zniszczenie rur nurnikowych w ostatnim stopniu układu cyklonów.

## 2. Problem korozji elementów konstrukcji w cementowniach

Pierwotnie, jako paliwa, w cementowniach używano tylko pyłu węglowego lub mazutu, a zniszczenia konstrukcji przez korozję spowodowane była głównie przez związki siarki zawarte w spalonym paliwie. W wyniku zmiany technologii, w cementowniach instalowano dodatkowe palniki do podgrzewania gazów spalinowych z pieca obrotowego oraz zaczęto używać „paliw alternatywnych”. Już pierwsze doświadczenia wykazały, że spalanie paliw alternatywnych, na które składały się między innymi tworzywa sztuczne zawierające związki chloru, stwarza poważne problemy techniczne. Dlatego opracowano zalecenia

mające na celu ograniczenie ilości tych materiałów w spalanej paliwie oraz opisano wymagania dla tych paliw [20].

Obecnie w przemyśle cementowym powszechnie stosowane są paliwa alternatywne zastępujące paliwa konwencjonalne w ilościach od 10 % do 70% [22]. Produkty ich spalania w postaci popiołu i gazów mieszają się z podgrzewaną mączką surowcową i wraz z gazami spalinowymi są przesyłane do cyklonowych wymienników ciepła, w których panuje najwyższa temperatura. Okazało się jednak, że gazy powstałe przy spalaniu paliwa alternatywnego zawierają związki silnie korozyjne, w tym związki chloru, siarki i bromu, który jest dodawany są do tworzyw sztucznych, jako środek opóźniający ich palenie [9, 10, 13, 14].

W czasie spalania w piecu obrotowym powstaje tzw. obieg wewnętrzny pomiędzy strefą spiekania a cyklonem IV stopnia. Zachodzi tu zjawisko odparowania związków chloru (KCl, NaCl), ich unoszenie oraz ponowna kondensację w chłodniejszych obszarach instalacji w postaci gazowego chloru. Prowadzi to z jednej strony do kumulacji stężeń chloru w gazach spalinowych, a z drugiej strony do kondensacji w cyklonie oraz na płynącym w przeciwnym kierunku strumieniu mączki surowcowej, czego skutkiem jest tworzenie narostów w cyklonach, rurociągach prowadzących do zakłóceń w stabilności przepływu strumieni gazowych i materiałowych. To zjawisko nazwano „cyklem solnym” [9].

Zawartość siarki w paliwach alternatywnych jest zróżnicowana; nie przekracza na ogół poziomu zawartości siarki w ciężkim oleju opałowym, który przed laty był paliwem powszechnie stosowanym w cementowniach. Nie przekracza również poziomu jej zawartości w koksie łożyskowym. Natomiast w oleju opałowym (mazucie) jest obecny sód i wanad, które to pierwiastki powodują korozję wysokotemperaturową [17]. Tak więc powstałe w wyniku spalania paliw alternatywnych gazy i popioły zawierają związki chloru, siarki, wanadu, sodu, potasu i bromu. Procesy korozji chlorkowej i siarkowej i ich występowanie w wysokiej temperaturze są opisane w pracach [11, 18]. Z kolei obecność sodu i wanadu w spalanych paliwach prowadzi do powstania korozji wysokotemperaturowej, wywołanej przez ich złożone związki w postaci siarczanów [6]. Związki wanadu, sodu, potasu oraz siarki tworzą też łatwo topliwe popioły, które osiadają na elementach konstrukcji rozgrzanych do temperatury zbliżonej do temperatury ich topnienia, a następnie reagują z żelazem, intensyfikując proces utleniania wysokotemperaturowego.

Według danych literaturowych [3, 8, 21] stopy Fe-Cr i Fe-Cr-Ni są stosowane powszechnie w przemyśle w wszędzie tam, gdzie jest wymagana praca odlewów w wysokich temperaturach i gdzie występuje wysokotemperaturowa korozja gazowa. Dlatego w cementowniach na odlewy rur nurnikowych stosowane są powszechnie stopy HD i HE, których skład jest podawany w normach ASTM A297 [1] czy A608 [2]. Stop HD ma strukturę typu duplex (austenit – ferryt), natomiast stop typu HE jest modyfikacją składu chemicznego stopu HD. Ma on zwiększoną zawartość manganu do 2%, ograniczoną dolną zawartość węgla i podwyższoną zawartość niklu z 6 do 9 %. W stanie surowym stop HE jest też dwufazowy: austeniczny – ferrytyczny z zawartością węglików. Długotrwała ekspozycja odlewu w temperaturze około 820 °C sprzyja tworzeniu się fazy  $\sigma$  (sigma) i powoduje kruchość tych stopów w temperaturze pokojowej.

Publikacje [16, 23] z wynikami badań struktur w stanie lanym stopów Fe-Cr-Ni wykazują, że są to stopy dwufazowe, austeniczny ferrytyczne, zawierające węgliki. Z danych literaturowych wiadomo, że dla stopów typu Fe-25Cr-5Ni w czasie ich wytrzymałości w temperaturze około 780 °C obserwuje się proces zarodkowania i wzrostu wydzielenia fazy sigma na granicy ferryt – austenit zgodnie z reakcją:  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$  oraz

zmniejszenie się ilości ferrytu [7]. Ilość austenitu w strukturze tych stopów pozostaje stała. Powstające wydzielienia fazy  $\sigma$  oraz wtórnych faz powodują znaczący wzrost twardości stopu. Dość powszechną metodą przywrócenia początkowej plastyczności stopu, zalecaną w normach, jest obróbka cieplna w temperaturze ponad 1100 °C lub wyższej w celu uzyskania odwrotnej przemiany fazy  $\sigma$  w  $\alpha'$  i jej rozpuszczenie, a następnie szybkie chłodzenie do temperatury poniżej 700 °C.

Opublikowane ostatnio wyniki badań stopów Fe-Cr-Ni w temperaturze 820 °C i czasach wytrzymania do 1200 godzin wykazały, że w ich strukturze stwierdzono tylko obecność wydzieleń fazy  $\sigma$  już po 100 godzinach, a po czasie 1200 godzin była ona obecna w strukturze zarówno w postaci masywnych jak i drobnych wtórnych wydzieleń w osnowie. Wykazano także obecność azotków [23]. Zatem można stwierdzić, że w stopach Fe-Cr-Ni po wytrzymaniu w temperaturze 820 °C zmienia się udział faz:  $\sigma$  (sigma) i  $\alpha$  (ferrytu) w strukturze, zaś ilość  $\gamma$  (austenitu) w strukturze stopu nie zmienia się [7].

Przedstawiona analiza oraz występujące przyspieszone zużycie korozyjne wykładzin w piecach cementowych uzasadniły podjęcie badań w celu opracowania nowych, o wyższej trwałości płyt do rur nurnikowych. Badania te podjęto w ramach programu „Inicjatywa Technologiczna”.

### 3. Badania płyt nurników po ich eksploatacji

Badane odlewy pochodziły ze zdemontowanych rur nurnikowych zainstalowanych na IV stopniu cyklonowych wymienników ciepła pieców obrotowych w różnych cementowniach oznaczonych A, B, C i D. We wszystkich cementowniach wykorzystywano do współspalania paliwa alternatywne różnych rodzajów.

Zamontowane rury nurnikowe w cyklonach posiadały dwa rozwiązania konstrukcyjne różniące się sposobem łączenia segmentów. Odlewy segmentów przedstawione na rys.3 – rys.8 są łączone za pomocą odlewanych czopów i otworów. Odlewy segmentów przedstawione na rys. 3, rys.4 i rys.6 są łączone za pomocą specjalnych korytek i wypustów odlewanych wraz segmentami na całej szerokości.

Pozycje odlewów w rurze nurnikowej, oznaczone jako I i II, przedstawiono na rys. 2. Wszystkie badane odlewy pracowały przez okres pełnego cyklu eksploatacji w każdej cementowni. Na zdemontowanych segmentach wykonano pomiary oceny szybkości korozji. Na próbkach produktów korozji wykonano analizę ich składu chemicznego i fazowego. Pobrano również próbki do badania składu chemicznego materiału, pomiarów twardości i badań metalograficznych struktury staliw stopowych, z których wykonane były badane odlewy. W tabl.1 przedstawiono wyniki badania składu chemicznego staliw żaroodpornych, z których były wykonane odlewy segmentów, a tabl. 2 wyniki pomiarów twardości.

Na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej wykonane zostały badania: metalograficzne za pomocą mikroskopu optycznego, identyfikacji faz występujących w produktach korozji i w strukturze badanych odlewów metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej oraz składu chemicznego produktów korozji metodą fluorescencyjną z użyciem spektrometru rentgenowskiego z dyspersją długości fali.

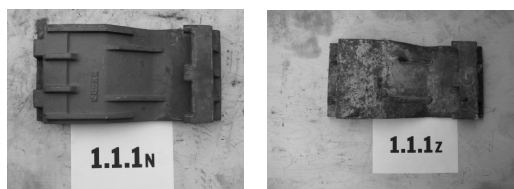
Tablica 1. Skład chemiczny staliwa stopowego odlewów segmentów po przetworzeniu cyklu eksploatacyjnego w cementowniach A, B, C, D

Odlew	Skład chemiczny [%]									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	W
AI	0,414	2,45	1,85	0,045	0,021	27,0	5,22	0,29	0,1	0,61
AII	0,49	1,93	1,64	0,043	0,037	26,9	7,98	0,39	0,1	0,94
BII	0,58	2,09	1,56	0,039	0,018	25,6	7,34	0,178	0,14	0,66
CII	0,485	1,62	1,60	0,045	0,025	26,3	4,59	0,462	0,31	0,16
DI	0,414	2,13	1,74	0,047	0,038	26,3	5,19	0,33	0,11	0,845
DII	0,45	1,95	1,52	0,04	0,025	25,5	6,61	0,34	0,06	0,49

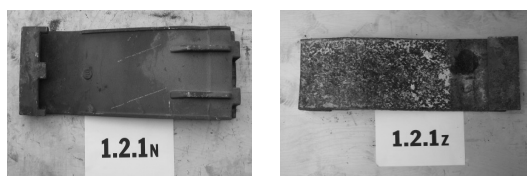
Tablica 2. Twardość „HB” odlewów segmentów z staliwa stopowego w stanie odlanym (przed eksploatacją), oraz po okresie eksploatacji w cementowniach A, B, C, D.

Odlew	Twardość [HB]	
	Stan lany	Po pracy
AI	225 – 240	390 – 395
AII	220 – 240	300 – 310
BII	205 – 215	200 – 210
CII	230 – 245	350 – 360
DI	220 – 245	360 – 370
DII	230 – 240	290 - 300

Na rys. 3 – rys.8 przedstawiono stan odlewów segmentów z staliwa stopowego przed i po eksploatacji w cementowniach.



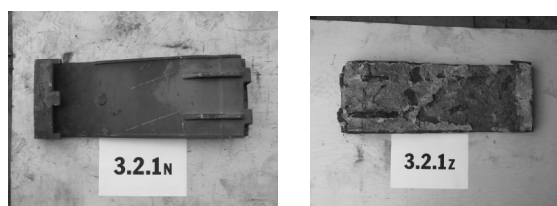
Rys.3. Stan odlewu AI (cementownia A, usytuowanie – górna część rury numnikowej I) 1.1.1 N – odlew nowy; 1.1.1.Z – odlew po okresie eksploatacji



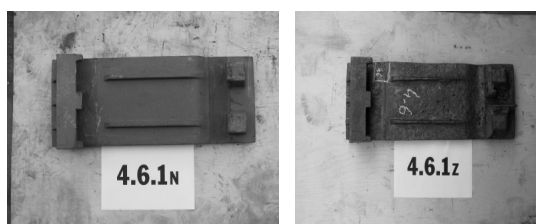
Rys.4. Stan odlewu AII (cementownia A, usytuowanie – środkowa część rury numnikowej II) 1.2.1 N – odlew nowy; 1.2.1.Z – odlew po okresie eksploatacji



Rys.5. Stan odlewu BII (cementownia B, usytuowanie – środkowa część rury nurnikowej II. 2.5.1 N – odlew nowy; 2.5.Z – odlew po okresie eksploatacji



Rys.6. Stan odlewu CII (Cementownia C, usytuowanie – środkowa część rury nurnikowej II. 3.2.1 N – odlew nowy; 3.2.1 Z – odlew po okresie eksploatacji



Rys.7. Stan odlewu DI (cementownia D, usytuowanie – środkowa część rury nurnikowej I. 4.6.1 N – odlew nowy 4.6.1 Z – odlew po okresie eksploatacji



Rys.8. Stan odlewu DII (Dcementownia D, usytuowanie – środkowa część rury nurnikowej II) 4.7.1 N – odlew nowy; 4.7.1 Z – odlew po okresie eksploatacji

Po oczyszczeniu mechanicznym odlewów wykonano pomiary ich masy po okresie eksploatacji oraz obliczono procentowe wskaźniki ubytku masy. W tabl. 3 i tabl.4 przedstawiono wyniki tych pomiarów oraz obliczone ubytki masy po okresie ich eksploatacji. Powstałe na powierzchni odlewów produkty korozji przed czyszczeniem mechanicznym zostały odpowiednio zdjęte i następnie wykorzystane do badania ich składu chemicznego i fazowego. W tabl. 5 przedstawiono wyniki badań składu chemicznego produktów korozji na powierzchni odlewów segmentów z staliwa stopowego.

Tablica 3. Ubytki masy badanych odlewów ze staliwa stopowego segmentów rur numerycznych po rocznym okresie eksploatacji w cementowniach A, B, C, D

Odlew	Masa odlewu [kg]		Ubytek [kg]/rok	Wskaźnik procentowy ubytku masy [%]/rok
	wyjściowa	zużytego		
AI	33,3	24,49	8,81	26,46
AII	38,0	31,17	6,83	17,97
BII	31,0	17,61	13,39	43,19
CII	35,70	24,37	11,33	31,74
DI	35,7	22,92	12,78	35,80
DII	31,15	20,38	10,77	34,57

Tablica 4. Ubytki grubości ścianki odlewów ze staliwa stopowego segmentów w strefach zniszczenia po rocznym okresie eksploatacji w cementowniach A, B, C, D

Odlew	Grubość ścianki [mm]		Szybkość korozji [mm]/rok
	Wyjściowa	Zużytej	
AI	21	11	5,0
AII	18	14	2,0
BII	22	12	5,0
CII	18	11	3,5
DI	21	13	4,0
DII	18	13	2,5

Tablica 5. Wyniki pomiaru zawartości wybranych pierwiastków w produktach korozji powstałych na powierzchni odlewów z staliwa stopowego po okresie ich eksploatacji w cementowniach A, B, C, D

Pierwiastek [%]	Odlew, stop					
	AI	AII	BII	CII	DI	DII
Fe	33,81	39,58	60,41	59,24	37,28	58,39
Cr	6,48	8,703	17,03	6,718	6,768	22,38
Ni	3,48	3,29	9,75	2,84	2,99	8,22
Ca	12,30	0,641	2,20	18,68	14,15	1,73
Si	11,3	3,11	5,19	5,89	5,60	3,78
Mn	1,27	0,954	1,77	1,28	1,62	1,42
K		1,16	2,21	1,44		
Al	4,276	3,27		2,10	2,48	
V	24,50	38,1			26,5	

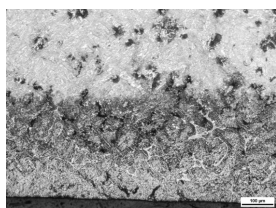
Identyfikację faz w produktach korozji powstałych na powierzchni odlewów po okresie ich eksploatacji wykonano metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. W tabl. 6 przedstawiono wyniki identyfikacji najważniejszych faz występujących w produktach korozji na powierzchni odlewów po okresie eksploatacji w cementowniach A, B, C i D.



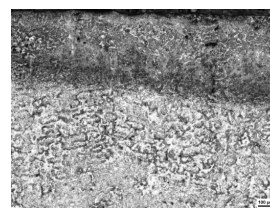
Tablica 6. Wyniki identyfikacji faz występujących w produktach korozji pobranych z powierzchni odlewów po okresie eksploatacji w cementowniach A, B, C, D

Faza	Odlew					
	AI	AII	BII	CII	DI	DII
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - hematyt	X	X	X	X	X	X
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – magnetyt	X	X	X	X	X	X
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tlenek chromu	X	X	X	X	X	X
(FeCr <sub>2</sub> )O <sub>4</sub> chromit	X	X	X	X	X	X
CaCO <sub>3</sub> - kreda	X		X	X	X	
FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – coulsonit, spinel	X	X			X	

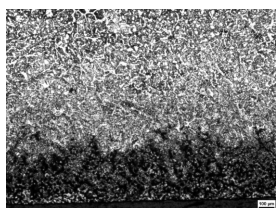
Próbki do badań metalograficznych wycięto z krawędzi każdego badanego odlewu i przygotowano tak, aby wykonać obserwację mikrostruktury na całym przekroju przez ściankę. Na rys. 9 - rys.12 pokazano mikrostruktury dla odlewów z staliwa stopowego AI, AII, BII, DII po okresie eksploatacji, a na rys.13 mikrostrukturę i dyfraktogram odlewu BII. W tabl.7 zestawiono fazy występujące w staliw stopowych po okresie eksploatacji.



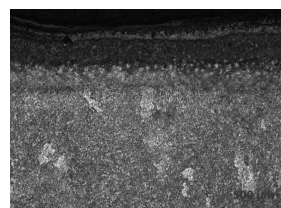
Rys. 9. Mikrostruktura krawędzi AI



Rys. 10. Mikrostruktura krawędzi odlewu AII



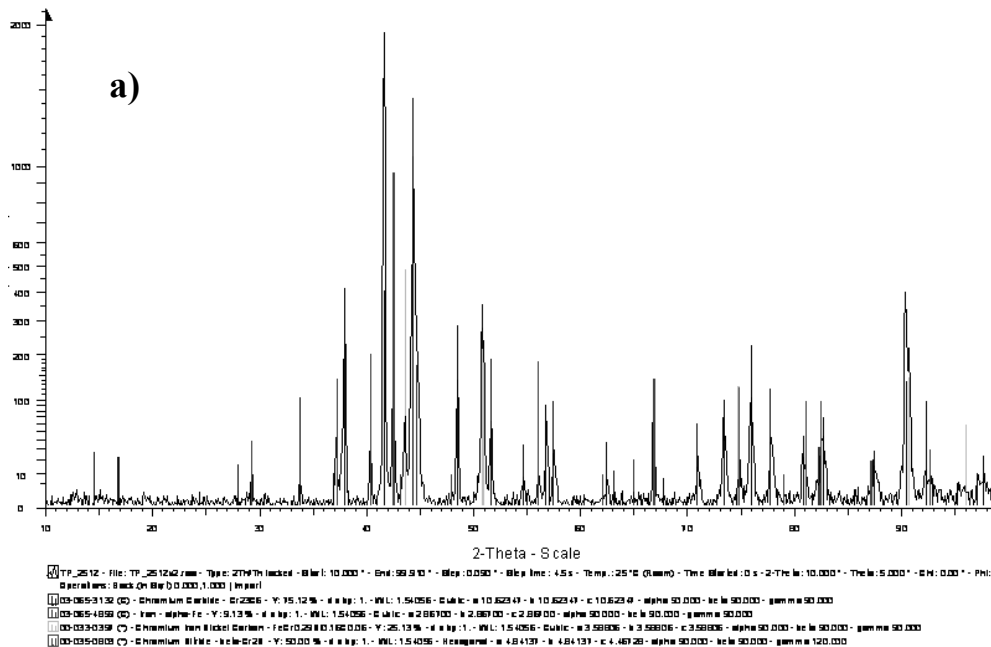
Rys.11. Mikrostruktura krawędzi odlewu BII



Rys.12 Mikrostruktura z krawędzi odlewu DII

Tablica 7. Fazy występujące w strukturze staliw stopowych po okresie ich eksploatacji w cementowniach A, B, C, D

Faza	Odlew					
	AI	AII	BII	CII	DI	DII
Fe - α'	X	X	X	X	X	X
Fe - γ	X	X	X	X	X	X
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	X	X	X	X	X	X
σ - CrFe	X	X		X	X	X
Cr <sub>2</sub> N			X			



Rys. 13. Dyfraktogram (a) oraz mikrostruktura (b) ze środka przekroju odlewu BII, pow. 500x

#### 4. Dyskusja wyników

Na podstawie analizy wyników badania składu chemicznego odlewów przedstawionych w tabelicy 1 można stwierdzić, że wszystkie badane segmenty rur nurnikowych cyklonów IV stopnia były wykonane ze staliwa o zawartości: 25-27 %Cr, 4,5-8% Ni. Zawartość węgla w tych stopach była w przedziale 0,38-0,5 %, natomiast w odlewie BII stwierdzono zawartość węgla 0,58 %, (wg normy maksymalna zawartość powinna wynosić 0,50%)

Stopy te mają skład chemiczny podobny jak dla typu HD i HE wg normy ASTM [1,2] ale zawartość manganu i krzemu jest dużo wyższa, niż założona w normach. Oprócz tego we wszystkich badanych odlewach w składzie stopu stwierdzono także znaczącą obecność molibdenu, miedzi i wolframu. Zanieczyszczenie miedzią i wolframem wynika z tego, że prawdopodobnie producenci odlewów używają jako wsadu złomu stopowego, zanieczyszczonego tymi pierwiastkami. Miedź i wolfram w tych staliwa należy traktować, jako zanieczyszczenia. Odlewy z cementowni A i C były wykonane ze staliwa gatunku HD, natomiast odlewy z cementowni B i D ze staliwa gatunku HE.

Rury nurnikowe ze stopów Fe-Cr-Ni w okresie, kiedy jako paliwa stosowano w cementowniach pył węglowy, a temperatury gazów w cyklonowych wymiennikach ciepła były niższe niż 900 °C pracowały bezawaryjnie. Obserwowano jedynie szkodliwy korozyjny wpływ siarki zawartej w paliwie. Na powierzchni odlewów w czasie ich pracy tworzy się warstwa ochronna z tlenków chromu i żelaza, która jest barierą hamującą proces korozji wysokotemperaturowej [3]. Z kolei warstwę tlenków pokrywa warstwa osadów popiołowych i tworzy dodatkową warstwę izolacyjną.

Po nagraniu całej konstrukcji rury nurnikowej do temperatury około 900 °C w strukturze stopów Fe-Cr-Ni rozpoczyna się proces zarodkowania i wzrostu wydzieleń fazy  $\sigma$  oraz faz wtórnych. Wg [15] faza  $\sigma$  ma skład chemiczny umownie przyjmowany, jako CrFe. Zatem w momencie procesu zarodkowania i wzrostu jej wydzieleń na granicy faz austenit - ferryt występuje dyfuzja chromu do wydzieleń fazy  $\sigma$ , powstaje dookoła tego wydzielenia obszar austenitu i ferrytu zubożonego w chrom [7,16,23]. Takie miejsca w mikrostrukturze są prawdopodobnie początkowymi miejscami procesu korozji wysokotemperaturowej, ułatwiającej proces penetracji gorących gazów w głąb mikrostruktury.

Ogłędziny powierzchni zużytych odlewów, co zostało udokumentowane na rys.3 – rys.8 wykazały na ich powierzchni obecność zwartej i twardej warstwy produktów korozji. Jak wynika z danych zawartych w tablicy 3, ubytek masy odlewów po rocznym okresie eksploatacji był od około 7 do 13 kg, to jest od 18% do 40% masy w stosunku do stanu wyjściowego. Z powodu różnej konstrukcji odlewów i różnych warunków ich pracy, tych danych nie można porównywać. Bardziej miarodajnym wskaźnikiem oceny szybkości procesów korozji są wyniki pomiarów zmiany grubości ścianki odlewu przedstawione w tablicy 4. Te wyniki wydają się wskazywać, że prawdopodobnie szybkość korozji elementów rury nurnikowej zależy również od miejsca ich położenia w konstrukcji rury. Dla odlewu AI i AII mamy odpowiednio 5 i 2 mm/rok, tak samo dla odlewu DI i DII - 4 i 2,5 mm/rok. Odlewy oznaczone „I” były zamontowane w górnej części rury nurnikowej, natomiast oznaczone jako „II” w środkowej części. Na podstawie wyników pomiarów zawartych w tablicy 3 i tablicy 4 można stwierdzić, że materiał, z którego są wykonane odlewy – staliwo stopowe, jest nieodporny na korozję spowodowaną przez gazy powstałe ze współspalania paliw alternatywnych.

We wszystkich badanych próbkach produktów korozji (tabl.5) stwierdzono obecność pierwiastków: żelaza, chromu, niklu, manganu i molibdenu, które są składnikami staliwa stopowego oraz potasu, glinu i wanadu. W tablicy 6 przedstawiono wyniki identyfikacji faz występujących w produktach korozji, które potwierdzają wyniki pomiarów zawartości tych pierwiastków. Są tam związki takie jak: hematyt, magnetyt, tlenek chromu, chromit i kreda.

W próbkach produktów korozji z odlewów: AI, AII i DI stwierdzono znaczącą obecność wanadu, a wyniki badania składu fazowego potwierdziły ten stan - obecność fazy „coulsonitu”. W cementowniach A i D produkty korozji zostały zanieczyszczone popiołami powstałymi ze spalania mazutu i paliw ropopochodnych, które zostały przeniesione przez spaliny na powierzchnię wewnętrzną w górnej części rury nurnikowej w cyklonie IV stopnia. To tłumaczy obecność wanadu i „coulsonitu” w produktach korozji na skorodowanej powierzchni rury nurnikowej. Wg [17] wanad jest pierwiastkiem, który znacząco przyspiesza proces korozji wysokotemperaturowej.

W badanych produktach korozji stwierdzono też znaczącą obecność siarki, chloru i śladową obecność bromu. Związki chloru pochodzą ze spalania tworzyw sztucznych, które zawierają także związki bromu, a które posiadają działanie silnie korozyjne. Wg [1,6,18] gazowy chlor obecny w spalinach niszczy powstającą ochronną warstwę tlenków na

powierzchni odlewów i przyspiesza proces ich korozji. Tak więc na powierzchni odlewów rury nurnikowej występuje kilka procesów korozji gazowej w wysokiej temperaturze, które wspólnie powodują tak szybkie zniszczenie struktury na powierzchni odlewu.

Na rys.9 – rys.13 widać, że pokazane mikrostruktury zostały zmienione w wyniku przemian fazowych zachodzących w wysokiej temperaturze. Natomiast przy powierzchni występuje warstwa mikrostruktury dodatkowo zmienionej w wyniku kontaktu z gorącymi, silnie korozyjnymi gazami. Dalej od krawędzi występuje już strefa, w której obserwuje się tylko zmiany w strukturze spowodowane wysokotemperaturowymi przemianami fazowymi.

W stanie laniem w badanych stopach pierwotna struktura składała się tylko z ferrytu i austenitu, oraz ewentualnie węglików  $M_{23}C_6$ . Otrzymane wyniki identyfikacji faz w strukturze przedstawione w tablicy 7, które pokazują, że struktura wszystkich badanych próbek składała się tylko z ferrytu i austenitu, oraz węglików typu  $M_{23}C_6$  oraz wydzieleni fazy  $\sigma$ . W jednym przypadku (BII) stwierdzono obecność wysokotemperaturowych wydzieleni azotków  $Cr_2N$  [15]. Wg [7,8,21] obecność wydzieleni fazy  $\sigma$  w strukturze powoduje wzrost jej twardości. Potwierdzają to dane z pomiarów twardości zamieszczone w tablicy 2. Dla odlewów po okresie ich eksploatacji, w których mikrostrukturze stwierdzono obecność fazy  $\sigma$ , nastąpił wyraźny wzrost twardości od 70 HB do 150 HB. Natomiast twardość struktury w stopie BII po okresie pracy pozostała bez zmiany.

Obserwowane w mikrostrukturze wydzielenia fazy  $\sigma$  mogą przyjmować bardzo różny kształt: od wydzieleni po granicach: ferryt austenit po drobne typu : igła – płytki w ferrycie. Można oszacować, że w badanych stopach udział objętościowy austenitu jest stały i wynosi około 30 %, a po okresie eksploatacji udział fazy  $\sigma$  w strukturze wynosił około 20 %, reszta to ferryt, węgliki i wydzielenia faz wtórnych.

Na rys. 11 jest pokazany wygląd struktury przy powierzchni odlewu, a na rys.13 wygląd mikrostruktury w środku ścianki i otrzymany dyfraktogram dla odlewu BII. Badany odlew musiał pracować w wysokiej temperaturze, w której wydziela się  $Cr_2N$ , natomiast inne wcześniej wydzielone w niższej temperaturze fazy wtórne, zostały rozpuszczane w osnowie.

## 5. Podsumowanie

Potwierdza się, że rury nurnikowe cyklonowych wymienników ciepła IV stopnia ze stopów Fe-Cr-Ni eksploatowanych w okresie, kiedy do opalania pieców w cementowniach stosowano pył węglowy, a temperatury gazów w cyklonach były niższe i mniej agresywne, pracowały w dłuższych przedziałach czasowych i mniej awaryjnie. Zauważalny był jedynie szkodliwy wpływ siarki w paliwie.

Stosowanie paliw alternatywnych w cementowniach powoduje wiele dodatkowych problemów eksploatacyjnych. W czasie pracy w cyklonowych wymiennikach ciepła IV stopnia temperatura spalin wynosi około 900 °C. Gazowe produkty spalania paliw alternatywnych, zawierające związki chloru i bromu powstałe przy spalaniu tworzyły sztucznych działają bardzo niekorzystnie na powstającą na powierzchni staliwa typu duplex Fe-Cr-Ni warstwę tlenków żelaza, oraz przyspieszają proces korozji wysokotemperaturowej. Miejszem, w którym rozpoczyna się proces korozji jest obszar wokół wydzieleni fazy  $\sigma$  zubożonej w chrom. Za najważniejszą przyczynę niszczenia odlewów rur nurnikowych w cyklonach IV stopnia należy uznać wysokotemperaturową korozję gazową powierzchni odlewów, spowodowaną przez spaliny z paliw alternatywnych zawierające chlor, siarkę oraz brom i wanad.

W badanych produktach korozji na powierzchni elementów z dwóch cementowni stwierdzono obecność związków wanadu. Te związki są akceleratorami procesu korozji wysokotemperaturowej, a jego źródłem jest popiół z olejów używanych do współspalania.

Powstałe na powierzchni badanych odlewów produkty korozji to typowe tlenki żelaza i chromit. Mikrostruktura przy powierzchni odlewów wskazuje, że strefa oddziaływania korozji gazowej i związanej z tym zmiany struktury materiału lokalnie może wynosić nawet 2 mm od powierzchni.

W czasie pracy segmentów rury nurnikowej wykonanych ze staliwa typu duplex Fe-Cr-Ni w temperaturze około 900 °C występuje proces zarodkowania i wzrostu wydzieleni fazy  $\sigma$ , oraz innych wysokotemperaturowych faz wtórnych. Wydzielenia faz wtórnych są bogate w pierwiastki stopowe, a osnowa metalowa jest przez to bardziej podatna na korozję gazową i proces niszczenia. Badania potwierdziły, że wydzieleniu się fazy  $\sigma$  towarzyszy wzrost twardości struktury.

Opracowana nowa konstrukcja i rodzaj wykładzin do pieców cementowych zostały zgłoszone do opatentowania. Ich ponad roczna eksploatacja potwierdza, że są one zdecydowanie bardziej odporne na zużycie korozyjne od dotychczas stosowanych.

Badania zrealizowano w ramach projektu KB/65/13730/IT1-B/U/08, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

## Literatura

1. ASTM A297M-10 Standard Specification for Steel Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistant, for General Application
2. ASTM A608M-06 Standard Specification for Centrifugally Cast Iron-Chromium-Nickel High-Alloy Tubing for Pressure Application at High Temperatures
3. Bradley E. F. "Superalloys a technical guide", ASM International , s.128
4. Czapla A., „Doświadczenia Lafarge Cement Polska S.A. Cementownia Małogoszcz ze współspalaniem paliw alternatywnych”, Lafarge Cement Polska S.A., Warszawa, Maj 2004
5. Duda J., Wasilewski M. „Wpływ modernizacji cyklonowych wymienników ciepła na energochłonność procesów wypalania klinkieru” Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Warszawa-Opole (2012), vol. 5, Nr 11, s. 20÷29
6. Elliott P. "Practical guide to high-temperature alloys", Materials Performance (1989), Vol. 28, No. 4, 1÷10
7. Garin J. L., Mannheim R. L. "Sigma-phase precipitation upon industrial-like heating of cast heat-resistant steels", Journal of Materials Processing Technology 2 0 9 (2009), 3143÷3148
8. Heat Resistant Castings-Iron Base Alloys, <http://www.acmealloys.com/>
9. Heimgartner P. Corrosion Problems Arisen from the Use of Alternative Combustibles, <http://www.castolin.com/sites/default/files/publications/files/essai12.pdf>
10. Kyć K. „Analiza metod energetycznego wykorzystania odpadów”, [http://www.profuturo.agh.edu.pl/pliki/Pliki\\_III\\_KKMU/Zbiory\\_referatow/113÷120\\_N TIT\\_Kyc.pdf](http://www.profuturo.agh.edu.pl/pliki/Pliki_III_KKMU/Zbiory_referatow/113÷120_N TIT_Kyc.pdf)
11. Mohanty P. B., Shores D. A. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies, Corrosion Science (2004), vol. 46, 2893÷2907

12. Nowak T., Gawlik J., Schmidt J.: Analysis of vortex finder geometry and its influence on cyclone's efficiency and wearing processes by computational fluid dynamics. *Management and Production Engineering Review*, 2011, Vol. 2, No. 1, 27÷33
13. Oleniacz R. „Współspalanie odpadów w suchym piecu cementowym a emisja dwutlenku siarki i chlorowodoru”, w *Paliwo alternatywne na bazie sortowanych odpadów komunalnych dla przemysłu cementowego*, Dokument przygotowany przez Stowarzyszenie Producentów Cementu Kraków, październik 2008
14. Potgieter J.H., Godoi R.H.M., van Grieken R. “A case study of high-temperature corrosion in rotary cement kilns”, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* (2004), vol. 104, No. 10, 603÷606
15. Raghavan V. The Cr-Fe-N-Ni system (Chromium – Iron –Nitrogen-Nickel), *Journal of Phase Equilibria*, (1997) vol 18, No 2, 158÷193
16. Restrepo Garces G., Le Coze J., Garina J.L., Mannheim R.L. “Sigma phase precipitation in two heat-resistant steels—influence of carbides and microstructure”. *Scripta Materialia* (2004) vol. 50, 651÷654
17. Singh H., Puri D., Prakash S.,; An overview of NaSO and/or V2O induced hot corrosion of Fe- and Ni-based superalloys, *Reviews on Advanced Materials Science*, (2007), vol 16, no 1/2, 27÷50
18. Shores D. A., Mohanty B. P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: thermochemical model studies, *Corrosion Science* (2004), vol. 46, 2909÷2924
19. Śladczyk F. „Wymagania najlepszych dostępnych technik (BAT) współspalania odpadów w przemyśle cementowym” *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Warszawa-Opole* (2012) vol. 5, Nr 11, 125÷135
20. Śladczyk F. „Aktualny stan współspalania paliw z odpadów w piecach cementowych w Polsce”, *Konferencja „Paliwa Alternatywne w Energetyce i Przemysle Cementowym” Lubliniec 2011 r.*, [www.icimb.pl](http://www.icimb.pl)
21. STEEL CASTINGS HANDBOOK, Supplement 9, High Alloy Data Sheets, Heat Series, Steel, Steel Founders' Society of America, 2004
22. Tokheim L. A., “Burning chamber installation for increased use of alternative fuels at Norcem Brevik”, *Proceedings, 7th International KHD Humboldt Wedag Symposium, Cologne, Germany, 17-19 May 2006*
23. Viherkowski M. “Sigma – phase formation in heat – resistant cast stainless steels”, *Master of Science Thesis, Tampere University of Technology, 2012*

Prof. dr hab. inż. Józef GAWLIK  
 Mgr inż. Krzysztof HÜBNER  
 Mgr inż. Andrzej KĘPIŃSKI  
 Dr inż. Jerzy SCHMIDT  
 Politechnika Krakowska  
 Instytut Technologii Maszyn i Automatykacji Produkcji  
 Laboratorium Badań Stosowanych  
 31-864 Kraków, al. Jana Pawła II 37  
 Tel. +48 12374 3274; +48123743250  
 e-mail: [jgawlik@mech.pk.edu.pl](mailto:jgawlik@mech.pk.edu.pl)  
[schmidt@mech.pk.edu.pl](mailto:schmidt@mech.pk.edu.pl)