

La combustione delle biomasse rappresenta una delle opzioni per la riduzione della CO₂ rispetto alla classica combustione dei combustibili fossili.

La pirolisi del carbone e di altri combustibili tradizionali assicurano uno stabile processo di combustione, le biomasse, invece, spesso mostrano una più alta influenza verso la corrosione dei rivestimenti refrattari installati sugli impianti di produzione di energia.

I fenomeni di corrosione sono principalmente legati alla formazione durante la combustione di vapori alcalini ed alla formazione di scorie: le fluttuazioni della temperatura di combustione dovuta alla rapida e incontrollata pirolisi della carica di biomasse nel forno, determinano un notevole incremento nella formazione della scoria con un'influenza sulla loro capacità di corrodere il rivestimento refrattario.

L'articolo descrive l'impiego dei materiali refrattari più idonei e le loro caratteristiche rispetto alla resistenza alla corrosione alcalina e delle scorie. È inoltre presentata una nuova linea di materiali refrattari con superiori caratteristiche di resistenza all'abrasione e corrosione come rivestimento più adatto per il processo termico delle biomasse.



CRITERI PER LA SCELTA DEI MATERIALI REFRAATTARI PIÙ IDONEI PER LA COMBUSTIONE DELLE BIOMASSE

INTRODUZIONE

Le Biomasse ed i rifiuti biologici sono importanti risorse energetiche ed è crescente l'interesse globale per la loro utilizzazione nel campo della produzione energetica.

La combustione è la più importante e matura tecnologia, disponibile oggi, per il loro impiego ed è un processo complesso fatto di in una sequenza di reazioni.

Il tempo impiegato per ogni reazione dipende dalla dimensione delle particelle di combustibile e dal tipo di carica ed altre proprietà quali: la temperatura e le condizioni di combustione.

CHIMICA DIETRO I COMPOSTI CORROSIVI, SCORIE

Le Biomasse sono complessi materiali naturali caratterizzate da una grande variabilità della loro composizione chimica. Il combustibile che ne deriva mostra un considerevole contenuto di ceneri che sono naturalmente alcaline; il contenuto di ceneri, che è normalmente basso per il legno, può raggiungere valori superiori al 20% per altri tipi di biomassa.

Durante il processo, i composti corrosivi derivati dalla formazione delle ceneri possono accumularsi dalla combustione della biomassa, con conseguente formazione di scorie.

La cenere di biomassa è composta da ossidi come la silice (SiO₂) e l'allumina (Al₂O₃) e da elementi fondenti come gli alcali (sodio, calcio, magnesio, ecc.). La quantità di questi alcali può variare ampiamente a seconda del tipo e della fonte di biomassa. A temperature superiori a 815 gradi Celsius, questi alcali reagiscono con la silice e l'allumina per formare

una scoria viscosa. Quando le temperature raggiungono i 1.400 °C, queste scorie diventano meno viscosi e quindi sempre più reattive. I livelli di porosità nel rivestimento refrattario giocano un ruolo importante, poiché l'aspirazione capillare dai pori può attirare le scorie nel refrattario. La biomassa richiede tipicamente temperature di combustione più elevate rispetto al carbone o al petrolio, quindi la penetrazione delle scorie nel refrattario, a causa dell'azione capillare, è migliorata con la ridotta viscosità delle scorie.

Le temperature che si verificano all'interno delle caldaie, sono solitamente più elevate che la temperatura di rammollimento delle ceneri, ne deriva, che a questa temperatura le ceneri si attaccano e fondono all'interno del forno e alle tubazioni impedendo lo scambio termico e causando il blocco della caldaia.

I meccanismi di degrado del rivestimento refrattario sono connessi all'interazione tra la scoria ed il refrattario e comprende fenomeni di dissoluzione chimica, erosione meccanica, sfaldamento chimico e strutturale.

La bagnabilità delle particelle di scorie fuse sulla superficie refrattaria influenza direttamente le incrostazioni e la corrosione del refrattario. Le particelle di cenere fusa, aderendo fortemente alla superficie del refrattario, possono facilmente penetrare all'interno del rivestimento; in questa condizione, l'allumina dissociata nel refrattario tende a trasformarsi in fase liquida e distruggere la matrice del refrattario stesso. L'indebolimento della matrice causa lo sfaldamento del refrattario, tutto ciò ha effetto negativo sulla stabilità e sicurezza del processo di gassificazione.

Tabella 1

Composizione chimico mineralogica delle scorie impiegate

Chemical composition	Composizione mineralogica		
	%		
Perdita a fuoco	19,86	Fasi maggiori	
Al ₂ O ₃	3,61	Calcite	CaCO ₃
SiO ₂	41,71	Portlandite	Ca(OH) ₂
TiO ₂	0,2	Ematite	Fe ₂ O ₃
F ₂ O ₃	3,86		
CaO	33,85	Fasi minori	
MgO	4,3	Quarzo	SiO ₂
K ₂ O	8,13	Ortoclasio	KAISi ₃ O ₈
Na ₂ O	0,38	Microcline	KAISi ₃ O ₈
P ₂ O ₅	3,86	Leucite	KAISi ₂ O ₆

Per poter valutare l'effetto della combustione della biomassa sul rivestimento refrattario sono stati prelevati campioni di ceneri, ceneri volanti e scorie da diversi inceneritori in cui le biomasse vengono incenerite o gassificata. La scoria più aggressiva è stata utilizzata per ulteriori esperimenti. La composizione chimica e mineralogica degli esperimenti sulle scorie utilizzate è elencata nella Tabella 1.

MATERIALI REFRAATTARI CON LIMITI RISPETTO ALLA RESISTENZA ALLA CORROSIONE

Precedenti esperienze hanno evidenziato come molti materiali refrattari utilizzati mostrano una scarsa resistenza alla corrosione e principalmente rispetto all'attacco degli alcali ed alla azione erosiva delle scorie.

I refrattari più comunemente impiegati, a base di chamotte sinterizzata, se da un lato offrono garanzie rispetto all'attacco alcalino a causa della loro temperatura di impiego 1200-1300°C sono particolarmente deboli verso l'azione erosiva delle scorie.

Alla temperatura di 1200°C la formazione delle scorie è limitata se non assente, ma a causa delle fluttuazioni di temperatura durante il processo, la



Figura 2
Collasso del refrattario per l'infiltrazione della scoria

temperatura può eccedere di oltre 200°C la temperatura di servizio dei refrattari.

L'innalzamento di temperatura rappresenta un elemento di criticità per i refrattari a base di chamotte a causa di un significativo incremento della formazione delle scorie.

Nella Figura 1 è evidente l'effetto della infiltrazione della scoria in refrattario a base di chamotte a temperature superiori 1400°C.

Per migliorare la resistenza all'infiltrazione erosiva della scoria è possibile l'impiego di materiali refrattari con un più alto tenore di Al₂O₃, ma d'altro canto questo tipo di refrattari mostrano una più bassa resistenza agli alcali.

Quando gli alcali reagiscono con i silicati di allumina presenti nella matrice del refrattario (in primo luogo la mullite) ne risulta la formazione di feldspato che mostra un volume superiore al minerale originale. Questo evento fisico porta all'espansione e alla frattura del refrattario, tale fenomeno è conosciuto come Alkali Spalling (Figura 2).

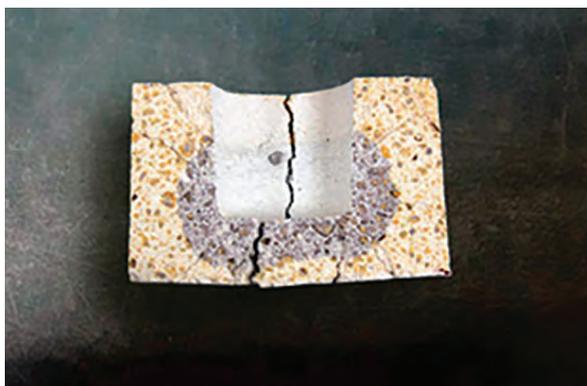


Figura 1
A sinistra: alcali cup test "provino"; a destra: infiltrazione alcalina e conseguente collasso del provino

Tabella 2

Componente		Test	Alulint 60	Alulint 80S	Alukor98	Alsic 75
			andalusite	bauxite	corindone	SiC
Al ₂ O ₃	%		61	81	98	20
TiO ₂	%		0,2	0,01	0,02	0,05
Fe ₂ O ₃	%		1	0,45	0,06	0,27
CaO + MgO	%	EN – ISO	0,3		0,35	
Na ₂ O + K ₂ O	%		0,35		0,65	
P ₂ O ₅	%		1,3			
SiC	%			11		74
B.D.	kg/m ³	EN-993-1	2690	3150	3250	2580
Porosità apparente	%	EN-993-1	10,5	13	16	19
CCS	Mpa	EN-993-5	72	105	85	96
Resistenza agli acidi	%	EN-993-16	0,25	0,13	0,23	0,16
Resistenza all'abrasione	cm ³	ASTM 704	10,5	10,5	16,5	7,5
Resistenza agli shock termici	cicli	EN-993-11	>100	>100	>60	>100

MATERIALI REFRATTARI CON ALTA RESISTENZA ALLA CORROSIONE

Per migliorare la performance dei rivestimenti e degli impianti sono stati individuati alcuni materiali refrattari adatti a contenere la combustione delle biomasse. Questi materiali sono caratterizzati da un contenuto di Al₂O₃ maggiore del 60% oppure per la presenza di carburo di silicio utile a contrastare l'azione delle scorie SiC.

Nella Tabella 2 sono elencate le caratteristiche chimico fisiche di quattro refrattari adatti all'impiego nelle caldaie a biomasse.

CARATTERISTICHE DEI REFRATTARI SELEZIONATI

I risultati indicati nella tabella sono relativi al comportamento termodinamico dei refrattari alle varie temperature e anche rispetto alla reazione con gli alcali e all'azione corrosiva della scoria.

I test sono stati condotti alla temperature di funzionamento di 1200°C e a 1400°C, quest'ultima raggiungibile durante fasi transitorie del processo.

Il primo prototipo indicato è un mattone a base di andalusite Alulint 60 con un tenore di Al₂O₃ pari a circa il 60% ed una porosità apparente del 13%.

L'aspetto caratteristico di questo refrattario sono l'alta densità e la bassa porosità che, unitamente al legame fosfatico che li caratterizza, sono la precondizione per una discreta e generale resistenza alla corrosione.

Il refrattario seguente, Alulint 80 è un mattone con 80% di Al₂O₃ ai cui è stata aggiunta una carica di carburo di silicio: il carburo di silicio assicura protezione all'attacco degli alcali, il contenuto di alumina del Alulint 80 S è sufficiente per raggiungere la resistenza contro l'infiltrazione di fase liquida costituita dalle scorie.

Alukor98 è un refrattario a base di corindone con un tenore di Al₂O₃ pari a circa il 98%; questo materiale, grazie al il refrattario suo minimo tenore di silice è adatto a sottostare a condizioni di atmosfera riducente ed in presenza di idrogeno.

In condizioni di una atmosfera riducente ed a temperature superiori i 1000°C il biossido di silicio contenuto nei refrattari è ridotto a monossido (SiO):

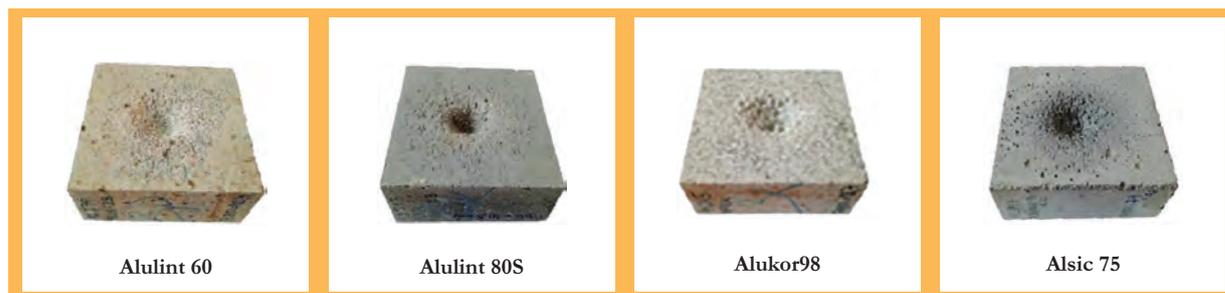


Figura 3
Test resistenza abrasione a freddo ASTM 704

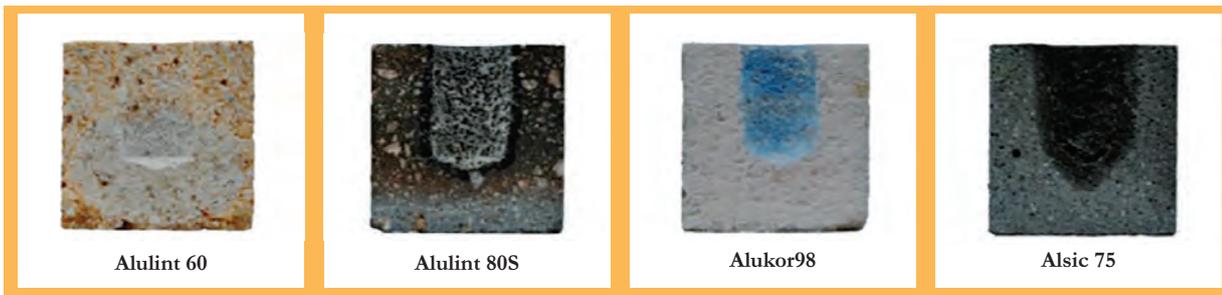


Figura 4
Alcali cup test

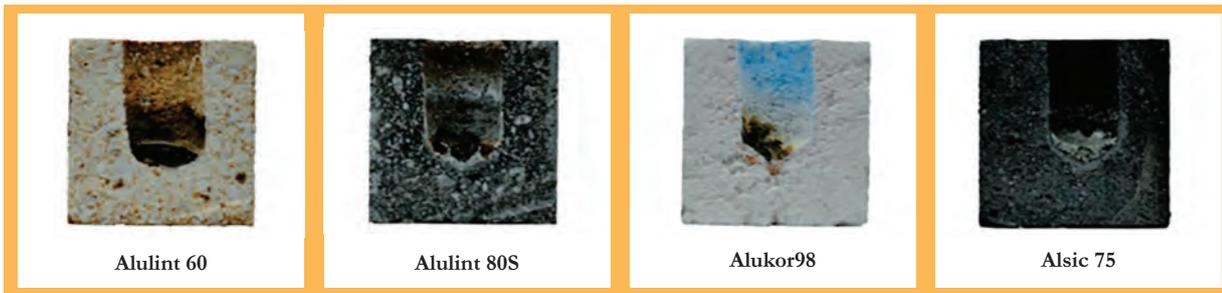


Figura 5
Test resistenza alla scoria

questa reazione determina la distruzione del refrattario conseguente alla causa di formazione di fratture. Il quarto refrattario, Alsic 75, è un calcestruzzo refrattario preparato con il sistema di vibrazione che mostra una alta conducibilità termica e resistenza agli shock termici. La conducibilità termica è determinata con il sistema a filamento come previsto dalla norma EN 993-15.

Valutazione della resistenza all'abrasione Test ASTM 704

La scoria che si forma durante la pirolisi risulta essere particolarmente abrasiva verso il rivestimento refrattario. La resistenza alla abrasione dei refrattari diventa una caratteristica importante per i materiali refrattari utilizzati.

I campioni dei materiali selezionati sono stati testati secondo il test dell'abrasione ASTM 704 che prevede il bombardamento del campione, precotto a 800°C, con getto di aria ed abrasivi (Figura 3). La resistenza all'abrasione per i mattoni a base di chamotte è di circa 31 cm³. I refrattari con resistenza all'abrasione fino a 12 cm³ risultano altamente resistenti e adatti all'impiego: i quattro materiali selezionati rientrano tutti nelle caratteristiche richieste.

Valutazione delle resistenza alla corrosione (Static cup method)

Per valutare la resistenza alla corrosione dovuta agli alcali ed alle scorie è stato impiegato il "static cup method".

La resistenza agli alcali è verificata in muffola alla temperatura di 1100°C; la durata del test è stata di 5 ore.

La quantità necessaria di K₂CO₃ è stata immessa all'interno del provino in un incavo ricavato all'interno della forma di refrattario.

I risultati del test sono da considerarsi soddisfacenti quando non appaiono fratture ed espansioni del refrattario.

I quattro materiali testati mostrano tutti capacità di resistenza alla corrosione alcalina. Il solo Alulint 60 mostra una profonda penetrazione, fatto che comunque non ha avuto nessuna influenza sulle sue caratteristiche e stabilità.

La resistenza alla corrosione delle scorie fuse è stata testata alla temperatura di 1400°C, impiegando un tipo di scoria particolarmente aggressiva (Tabella 1). Il risultato di questo test mostra ottime resistenze anche per la qualità Alulint 60 con un più basso tenore di Al₂O₃; una certa reazione tra la scoria ed il refrattario è stata osservata per il refrattario con aggiunte di carburo di silicio.

Effetto degli agenti corrosivi sui refrattari

Per determinare l'interazione tra gli agenti corrosivi ed il refrattario è stato scelto il test STN ISO 450. Il test serve per determinare la temperatura di fusione delle ceneri.

Il processo di fusione delle ceneri avviene in più stadi a temperature diverse, che iniziano con la

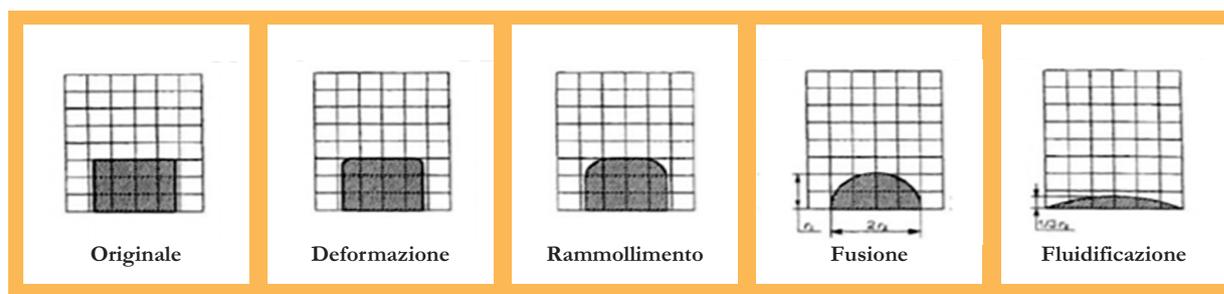


Figura 6

Tabella

Temperature dei diversi stadi per il K_2CO_3 e la scoria

	K_2CO_3	Scoria
Temperatura	°C	
Orifinale	800	
Deformazione	890-895	1340-1360
Rammollimento	895-900	1344-1370
Fusione	900-903	1346-1370
Fluidificazione	Evaporazione	1363-1375

deformazione, rammollimento, fusione e fluidificazione e. (Tabella 3).

La capacità delle scorie di bagnare il refrattario è importante per lo svolgimento della loro azione corrosiva: i fattori critici che influenzano la “bagnabilità” e quindi anche la corrosione sono l’angolo e la superficie di contatto tra la scoria ed il refrattario.

La variazione morfologica delle scorie è quindi un indicatore che sinteticamente riflette gli effetti della penetrazione, la bagnabilità e le reazioni chimiche sulla superficie del refrattario e gioca un ruolo importante sugli effetti corrosivi delle scorie sui refrattari.

La corrosione dei refrattari è frutto di processi complessi costituiti da differenti meccanismi – alcuni dei quali non ancora totalmente investigati – che provano che ancora oggi, non sono stati definiti precisi standard che definiscano i fenomeni che avvengono durante la corrosione.

È possibile elencare comunque alcune grandezze e processi che servono a monitorare i processi:

- Reattività della scoria liquida con la matrice del refrattario.
- Bagnabilità, viscosità e composizione chimica della scoria liquida, dimensione della superficie di contatto tra la scoria ed il refrattario.
- Porosità, caratteristiche della superficie di contatto, struttura e composizione chimica del materiale refrattario.

- Temperatura di processo, fluttuazioni di temperatura, tempo di contatto, variazione del tipo di scorie.

CONCLUSIONE

Con l’aumento della domanda di energia e la forte dipendenza dai combustibili fossili, l’energia rinnovabile ha guadagnato attenzione, interesse e redditività.

Essendo un combustibile pulito ed ecologico, la biomassa rappresenta attualmente dal 6 all’8% del consumo energetico mondiale e sta diventando un’opzione sempre più diffusa.

Le aziende che investono nella biomassa, come alternativa efficace al carbone tradizionale, al petcoke o al petrolio e al gas, dovrebbero essere consapevoli che devono apportare, sovente, scelte diverse per quanto concerne la scelta nei loro rivestimenti refrattari, ciò a causa delle differenze nella chimica dei combustibili e dei processi.

Il degrado del rivestimento è causato maggiormente dalla corrosione degli alcali e della scoria, pertanto, sono stati sviluppati nuovi materiali refrattari.

Questi materiali assicurano una minima infiltrazione del refrattario, ma anche la penetrazione dell’agente di corrosione sulla parte in acciaio del forno. Il principale requisito per questi materiali refrattari sono la densità ed una ridotta porosità. I requisiti fondamentali per questi nuovi materiali sono la resistenza alla corrosione (resistenza alcalina e fusione eutettica) e resistenza all’abrasione, < 12 cm³ secondo il test ASTM 704.



Lintec Refractory Solution
Email: info@lintercsrl.com factory@lintercsrl.com
www.lintercrefractories.com



