

Marian NIESLER

Instytut Metalurgii Żelaza

Bolesław MACHULEC

Politechnika Śląska w Katowicach

ALKALIA W OGNIOTRWAŁYM WYŁOŻENIU WĘGLOWYM I MIKROPOROWATYM WIELKICH PIECÓW

W artykule przedstawiono kształtowanie się zawartości alkaliów w próbkach węglowego i mikroporowatego wyłożenia ogniotrwałego garów wielkich pieców. Stwierdzono, że bardziej odporne na działanie tych związków są wyłożenia mikroporowate, które charakteryzują się mniejszym i bardziej równomiernym ich nasyceniem niż wyłożenia węglowe. Związki alkaliczne w tych wyłożeniach występowały głównie jako KCl i NaCl oraz chlorki złożone. Głównym źródłem chloru w procesie jest koks wielkopiecowy (0,19–0,3% mas.), spiek (ok. 0,18% mas.) lub też pył węglowy wdmuchiwany przez dysze (nawet do 0,2% mas.). W pobranych próbkach wyłożenia ogniotrwałego zawartość chloru wahała się od 0,1 do 2,84% mas.

Słowa kluczowe: wielki piec, gar wielkiego pieca, materiały ogniotrwałe, bloki węglowe, bloki mikroporowate, chlorek

ALKALIS IN THE BLAST FURNACE CARBON AND MICROPOROUS REFRACTORY LINING

This article presents the level that alkali contents in the blast-furnace hearth carbon and microporous refractory lining samples run at. More resistant to these compounds have been found the microporous linings, which are characterised by lower and more uniform saturation of them than the carbon linings. Alkali compounds existed in these linings mainly as KCl and NaCl as well as compound chlorides. The main source of chlorine in the process is blast-furnace coke (0.19–0.3 wt%), sinter (approx. 0.18 wt%) and coal dust blown through tuyeres (even up to 0.2 wt%). Chlorine contents in the refractory lining samples ranged between 0.1 and 2.84 wt%.

Key words: blast furnace, hearth of blast furnace, refractories, carbon blocks, microporous blocks, chloride

1. WSTĘP

Alkalia należą do czynników działających wysoce destrukcyjnie na materiały ogniotrwałe obmurza. Wprowadzone ze wsadem kumulują się przede wszystkim w górnej części pieca w formie związków tlenkowych, które z materiałami glino-krzemianowymi tworzą łatwo topliwe eutektyki. W dolnych strefach pieca niewielka część całej ilości wprowadzonych do pieca alkaliów występuje w formie cyjanków lub krzemianów. Związki metali alkalicznych mogą być przyczyną zawisania i zarywania wsadu w szybie wielkiego pieca. Tworzą narosty na obmurzu ogniotrwałym szybu, co powoduje zmniejszenie prześwitu, zwiększenie szybkości przepływu gazu oraz pracy kanałowej pieca. W przypadku odpadnięcia narostu od ściany następuje gwałtowne ochłodzenie garu. Alkalia powodują wzrost reaktywności koksu, obniżenie jego wytrzymałości oraz zjawisko rozpadu wsadu żelazonośnego w wyniku jego pęcznienia. Związki alkaliów wynoszone są z gazem gardzielowym i oddziałują ujemnie na wirniki turbin rozprężnych pracujących na gazie wielkopiecowym, a rozpuszczone

w wodzie cyjanki w płuczkach oczyszczalni gazu, stwarzają problemy związane z ochroną środowiska.

Redukowane do par metalu wnikają w sieć krystaliczną węgla, składnika ogniotrwałych wyrobów węglowych. Powodują powstanie naprężeń międzykrystalicznych, które kumulując się wywołują powstanie dużych naprężeń makroskopowych, a następnie pęknięć bloków i kształtek obmurza, zwłaszcza w części znajdującej się powyżej strefy ciekłej surówki w garze wielkiego pieca [1, 2].

W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań bloków węglowych i mikroporowatych garów dwóch wielkich pieców nazwanych umownie B i C, w których wykazano, że alkalia mogą występować również w postaci chlorków.

2. BADANIA PRÓBEK WYŁOŻENIA OGNIOTRWAŁEGO

W ramach badań pobrano 23 próbki z garu wielkiego pieca B oraz 14 próbek z wielkiego pieca C. Wielki piec

B w rejonie poboru próbek wyłożony był materiałem węglowym W1 oraz mikroporowatym M1. Wielki piec C w rejonie poboru próbek wyłożony był materiałem węglowym mikroporowatym M 1.

W tabelicy 1 przedstawiono porównanie zawartości alkaliów w analizowanych próbkach w stosunku do standardowego materiału węglowego, stosowanego w wielkim piecu. W garze wielkiego pieca B, jak wspomniano wcześniej, pracowało jednocześnie wyłożenie węglowe W1 oraz wyłożenie mikroporowate M1. Można więc bezpośrednio porównać jak zachowywały się te materiały ogniotrwałe. Dla porównania przedstawiono również zachowanie się wyłożenia mikroporowatego w wielkim piecu C. W tabelicy tej przedstawiono również czas trwania kampanii analizowanych wielkich pieców oraz ilość surówki żelaza, które w tym czasie wytopiły.

Stwierdzono, że próbki pobrane z garu są silnie nasyczone alkaliom, których sumaryczna zawartość w przypadku wielkiego pieca o pojemności C, sięgała prawie 12%.

Na rys. 1 przedstawiono kształtowanie się nasycenia próbek wyłożenia węglowego i mikroporowatego związkami alkalicznymi.

Jak wynika z analizy danych zawartych na rys. 1, wyłożenie mikroporowate, oprócz pojedynczych wyników, charakteryzuje się mniejszym i bardziej równomiernym nasyceniem alkaliom niż wyłożenie węglowe.

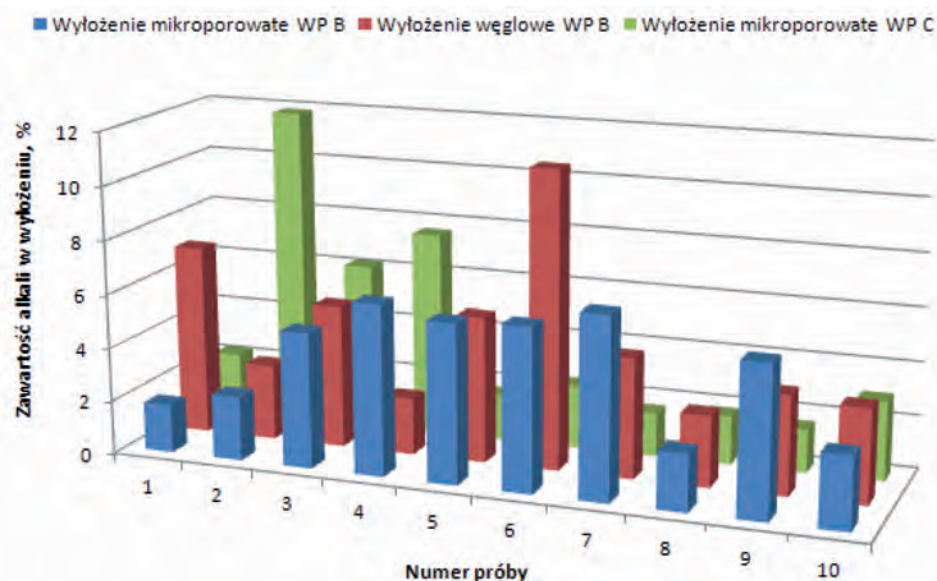
Bardzo istotną rolę odegrało tu zestawianie wsadu podawanego do wielkiego pieca C. Zwrócono szczególną uwagę na jakość materiałów wsadowych stosowanych do produkcji spieku. Drastycznie ograniczono, a następnie zaprzestano podawania do mieszanki spiekalniczej odpadów żelazonośnych (pyły, szlasy itp.), które zawierały zwiększoną ilość związków alkalicznych i cynku. Podjęto te kroki pomimo problemów środowiskowych związanych ze składowaniem tych odpadów. Wysokie opłaty za składowanie odpadów zmuszają huty do ich utylizacji w procesie spiekania i w wielkich piecach. Koszt wynikający ze składowania odpadów w porównaniu ze wzrostem kosztów wynikających z negatywnego oddziaływania związków alkalicznych na proces wielkopiecowy, skłania jednak huty do maksymalnego ograniczania zużywania odpadów w tych procesach.

W procesie wielkopiecowym bardziej agresywny jest potas niż sód. W warunkach pracy wielkiego pieca tylko część wprowadzanych związków alkalicznych ulega rozkładowi, a następnie recyrkuje w piecu. Znaczna ilość alkaliów, ok. 90%, wyprowadzana jest z wielkiego pieca z żużlem, ok. 3% przechodzi do gazu wielkopiecowego, reszta pozostaje w piecu, uzupełniając ilość alkaliów w nim krążących. Dotyczy to w większym stopniu związków sodu, które mają wyższą temperaturę topnienia i wrzenia od związków potasu. Na rys. 2 przedstawiono przykładowy bilans alkaliów wprowadzanych z materiałami wsadowymi i usuwanych z żużlem, pyłami i szlamami z wielkiego pieca B i C.

Tablica 1. Porównanie zawartości alkaliów w próbkach pobranych z garu wielkiego pieca o pojemności B i C

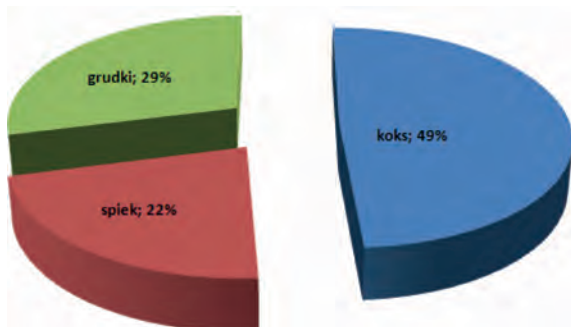
Table 1. Comparison of alkali contents in samples taken from the hearth of blast furnace with volume of B and C

Analizowany składnik alkaliów	Zawartość alkaliów w materiałach ogniotrwałych, % masowy			
	Standardowy materiał węglowy	WP B Długość kampanii wielkiego pieca – ok. 9 lat. Ilość wytopionej surówki ok. 9 mln Mg		WP C Długość kampanii wielkiego pieca – ok. 12 lat. Ilość wytopionej surówki ok. 25 mln Mg.
		Wyłożenie węglowe W1	Wyłożenie mikroporowate M1	Wyłożenie mikroporowate M1
Na w przeliczeniu na Na ₂ O	0,007 – 0,04	0,24 – 1,15	0,29 – 1,57	0,11 – 3,27
K w przeliczeniu na K ₂ O	0,03 – 0,13	0,69 – 9,89	1,45 – 5,18	0,69 – 8,59

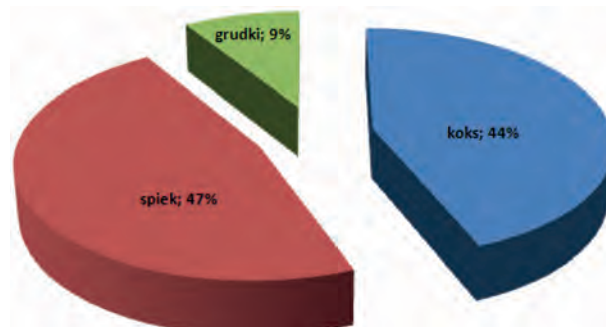


Rys. 1. Zawartość związków alkalicznych w wyłożeniu węglowym i mikroporowatym wielkiego pieca B i C

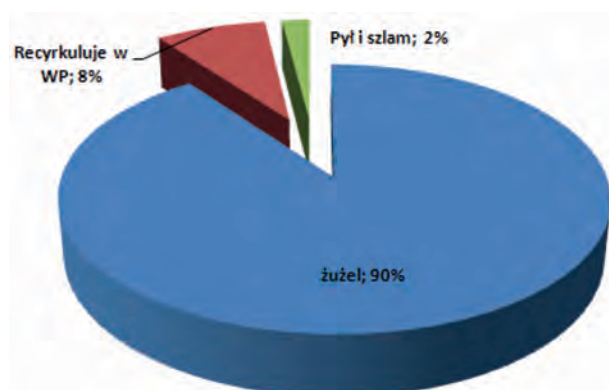
Fig. 1. Contents of alkali compounds in carbon and microporous lining of blast furnace B and C



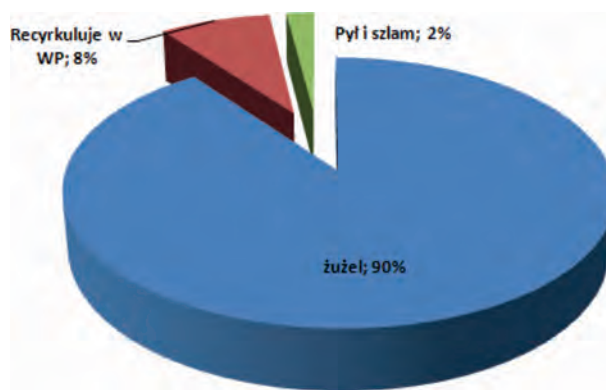
Średni przychód alkaliów dla wielkiego pieca B



Średni przychód alkaliów dla wielkiego pieca C



Średni rozchód alkaliów dla wielkiego pieca B



Średni rozchód alkaliów dla wielkiego pieca C

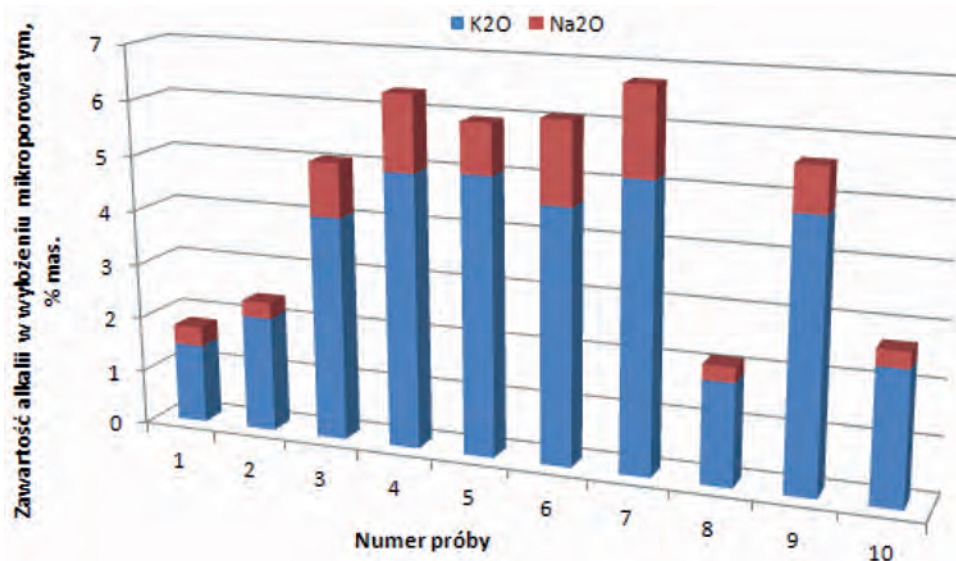
Rys. 2. Przykładowy bilans alkaliów wprowadzanych i usuwanych dla wielkiego pieca B i C

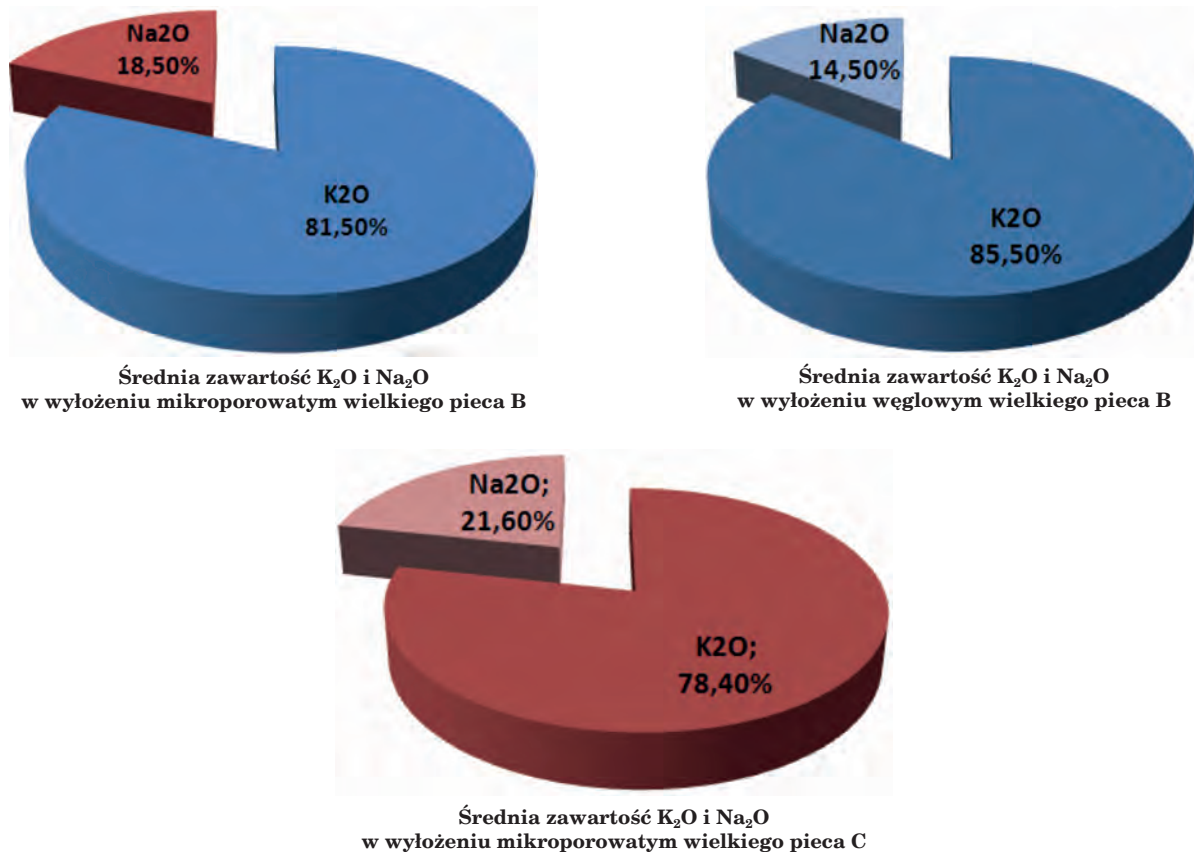
Fig. 2. Example of the balance of alkali charged to and removed from blast furnace B and C

Jak wynika z analizy danych zawartych na rys. 2, mimo innej struktury wsadu wielkopiecowego, ilość wyprowadzanych alkaliów z żużlem i pyłami z wielkich pieców B i C jest identyczny.

Z praktyki wielkopiecowej wynika, że granica dopuszczalnej ilości alkaliów we wsadzie mieści się, w zależności od wielkiego pieca i technologii jego prowadzenia w zakresie od 2,5 kg do 8,5 kg/Mg surówki. Materiały

wsadowe zawierają przeważnie większe ilości potasu niż sodu, w niektórych potas stanowi około 80% sumy alkaliów. Potwierdzeniem tego są wykonane badania materiałów ogniotrwałych, gdzie głównym składnikiem związków alkalicznych jest potas w przeliczeniu na K_2O , rys. 3 i 4. Udział K_2O w sumie związków alkalicznych waha się w granicach 81,5–85,5% dla wielkiego pieca B i 78,4% dla wielkiego pieca C.

Rys. 3. Udział potasu i sodu w przeliczeniu na K_2O i Na_2O w próbkach pobranych z wyłożyń ogniotrwałych wielkiego pieca BFig. 3. Potassium and sodium content as equivalent to K_2O and Na_2O in samples taken from refractory linings of blast furnace B



Rys. 4. Procentowy udział potasu i sodu w przeliczeniu na K₂O i Na₂O w wyłożeniu ogniotrwałym wielkiego pieca B i C
 Fig. 4. Percentage of potassium and sodium as equivalent to K₂O and Na₂O in refractory lining of blast furnace B and C

3. WYNIKI BADAŃ PRÓBEK WYŁOŻENIA OGNIOTRWAŁEGO

W badanych materiałach węglowych zarówno sód jak i potas występowały w postaci związków. Były to przede wszystkim chlorki: KCl oraz NaCl, a także chlorki złożone. Wsad wielkopiecowy zawiera zawsze pewną ilość związków chloru, głównie w postaci chlorków metali alkalicznych. Głównym źródłem chloru w procesie jest koks wielkopiecowy (0,19–0,3% chlorków), spiek (ok. 0,18% chlorków), a także pył węglowy wdmuchiwany przez dysze (nawet do 0,2% chlorków) [3, 4]. Nawet przy małej zawartości chlorków we wsadzie ich globalny ładunek wprowadzany do wielkiego pieca może być znaczny. W pobranych próbkach wyłożenia ogniotrwałego zawartość chloru wahała się od 0,1 do 2,84%.

Według badań prowadzonych w IMŻ w wielkim piecu mogą powstawać lotne związki chloru, np. chlorowodór [3]. Chlorowodór jest gazem trwałym nawet w wysokich temperaturach. Podgrzany do temperatury 1500°C praktycznie nie ulega dysocjacji na składniki elementarne. W temperaturze 2200°C dysocjuje zaledwie jego 1,3%. W wielkim piecu chlorowodór może się tworzyć w wyniku pirohydrolyzy chlorków metali, np. NaCl:



Powyższy proces jest silnie endotermiczny, będzie więc przebiegać w najgorętszych strefach wielkiego pieca, czyli w garze. Gaz ten więc ma warunki do wnikiwania w wyłożenie ogniotrwałe tego obszaru pieca. KCl i NaCl są najbardziej stabilnymi związkami chloru i są

one obecne w całym wielkim piecu. K₂O i Na₂O oraz związki węglowo-alkaliczne są bardzo nietrwałe w atmosferze powietrza, stąd w analizie fazowej nie stwierdzono ich obecności w badanych materiałach.

W opisach literaturowych dotyczących wpływu alkaliów na proces wielkopiecowy, spotyka się tylko ich tlenki, cyjanki, węglany, krzemiany. Natomiast, oprócz nielicznych wyjątków, pomija się chlorki [5–11]. Stwierdzenie więc w materiałach ogniotrwałych istnienia tego typu związków rzuca nowe światło na rolę alkaliów w procesie i wymagać będzie kontynuacji badań w tym kierunku.

Potwierdzeniem istnienia tego typu związków w wielkim piecu są badania przeprowadzone w wielkim piecu jednej z krajowych hut zintegrowanych [4]. Badano próbki ciekłej substancji wpływającej przez zestawy dyszowe, po zatrzymaniu wielkiego pieca. Wykonana analiza fazowa wykazała, że głównym składnikiem fazowym części krystalicznej jest przede wszystkim KCl, a także znaczne ilości NaCl, co odpowiadało proporcji potasu do sodu w składzie chemicznym próbki. Analiza próbek wpływających z zestawów dyszowych wykazała, że w 60% są to związki sodu i potasu. W dolnej części szybu i w przestronie, chlorki występują w stanie ciekłym. Jest więc bardzo prawdopodobne, że to właśnie one są odpowiedzialne za tworzenie się narostów i wnikiwanie w materiały ogniotrwałe garu wielkiego pieca, oprócz innych związków alkaliów. Wpływanie chlorków przez zestawy dyszowe w czasie postoju pieca można wytłumaczyć wcześniejszym obrywaniem się narostów, które schodząc ze wsadem w cieplejsze rejonu pieca, roztopiają się, a następnie parują. Z rozważań

termodynamicznych przeprowadzonych w Politechnice Częstochowskiej wynika, że chlorki sodu i potasu mają szanse utrzymania się w wielkim piecu w stanie niezmiennym od załadunku do wielkiego pieca aż do dolnych jego rejonów [4]. Potwierdzeniem tych rozważań były obliczenia termodynamiczne i prace prowadzone w IRSID (obecnie ArcelorMittal) i w hucie Dillinger, podczas których wykazano, że chlor może gromadzić się w wielkim piecu w postaci chlorow alkalii [11].

4. PODSUMOWANIE

Jednym z głównych czynników niszczących gary i trzony wielkich pieców są alkalia. Bardziej odporne na działanie tych związków są wyłożenia mikroporowate, które charakteryzują się mniejszym i bardziej równomiernym ich nasyceniem niż wyłożenia węglowe. Głównym składnikiem związków alkalicznych ładowanych ze wsadem do wielkiego pieca jest potas. Zwią-

ki alkaliczne występują głównie jako KCl i NaCl oraz chlorki złożone. Głównym źródłem chloru w procesie jest koks wielkopiecowy (0,19–0,3% mas.), spiek (ok. 0,18% mas.) lub też pył węglowy wdmuchiwany przez dysze (nawet do 0,2% mas.). W pobranych próbkach wyłożenia ogniotrwałego zawartość chloru wahała się od 0,1 do 2,84% mas. KCl i NaCl są najbardziej stabilnymi związkami chloru i są one obecne w całym wielkim piecu. K_2O i Na_2O oraz związki węglowo – alkaliczne są bardzo nietrwałe w atmosferze powietrza, stąd w analizie fazowej nie stwierdzono ich obecności w badanych materiałach.

Praca realizowana przez Politechnikę Śląską w Katowicach w ramach Projektu Rozwojowego nr N R07 0018 06 pt. „Obniżenie kosztów produkcji surowki wielkopiecowej poprzez opracowane metodyki bezpiecznej eksploatacji garu i trzonu wielkiego pieca”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

1. Buzek J.: Monitorowanie stanu fizycznego i cieplnego wyłożenia ogniotrwałego trzonu i garu wielkiego pieca w czasie jego pracy. Politechnika Śl. Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii. Sprawozdanie z projektu badawczego 3T08B 04028. Katowice 2008.
2. Buzek J., Dankmeyer-Łączny J.: Alkalia w procesie wielkopiecowym. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, nr 10, 1999, s. 448-452
3. Kozik C., Mazurek S.: Metoda zapobiegania zjawisku zakwaszania wody w obiegu mokrego oczyszczania gazu wielkopiecowego w warunkach Huty Katowice. Prace IMŻ nr 1, 2000, s. 41-63
4. Gawron M.: Powstawanie narostów w czasie eksploatacji wielkich pieców – ich identyfikacja i kontrola tworzenia. Praca doktorska, Politechnika Częstochowska, 2001, niepublikowana
5. Buzek J., Dankmeyer-Łączny J., Janeczek R.: Wpływ metali alkalicznych na wytrzymałość koksu metalurgicznego. Hutnik nr 10, 1983, s. 351-353
6. Buzek J., Kasprzyk H.: Wpływ par alkaliów na niektóre właściwości materiałów ogniotrwałych stosowanych do wyłożenia szybu wielkiego pieca. Hutnik nr 3, 1985, s. 83-86
7. Buzek J., Dankmeyer-Łączny J., Tomaszewska A.: Wpływ metali alkalicznych na reakcyjność koksu metalurgicznego. Hutnik nr 9, 1984, s. 311-314
8. Buzek J., Dankmeyer-Łączny J.: Badania wielkopiecowych materiałów ogniotrwałych z węgla i grafitu – podsumowanie 20-letniej współpracy z Zakładami Elektrod Węglowych w Raciborzu. Hutnik – Wiadomości Hutnicze nr 7, 1994, s. 238-241
9. Buzek J., Dankmeyer-Łączny J.: Eksploatacja, własności i metody badawcze karborundowych wyłożyń wielkich pieców. Hutnik nr 8-9, 1990, s. 191-194
10. Dankmeyer-Łączny J., Buzek J., Świerkot D.: Niektóre właściwości wielkopiecowych karborundowych materiałów ogniotrwałych produkcji krajowej. Hutnik – Wiadomości Hutnicze nr 6, 1994, s. 177-179
11. Lectard E., Hess E., Lin R.: Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. La Revue de Métallurgie, janvier 2004, s. 31-38