

Remigiusz Sosnowski, Leszek Król,
Jan Buzek, Jadwiga Dankmeyer-Łączny

Instytut Metalurgii

OKREŚLENIE WPŁYWU PARY WODNEJ I TLENKU WĘGLA NA WĘGLOWE WYROBY OGNIOTRWAŁE

Streszczenie: W artykule przedstawiono stopień zniszczenia wyłożenia ogniotrwałego z węgla i grafitu w wyniku działania pary wodnej i tlenku węgla.

Stosowanie do wymurowania wyrobów węglowych, półgrafitowych i grafitowych łączy się z możliwościami przedłużania cykli międzyremontowych wielkich pieców [1, 2, 3].

Przeprowadzone dotychczas badania [4, 5, 6] wykazały, że materiały te posiadają szereg istotnych zalet, choć także jak i inne wyroby ogniotrwałe ulegają w pewnym stopniu niszczącemu działaniu warunków panujących w wielkim piecu. Oprócz niszczącego działania ciekłej surówki i żużla, wysokiej temperatury, chemicznego działania alkalii i tlenku cynku, duży wpływ na niszczenie obmurza węglowego wywiera obecność pary wodnej i tlenku węgla.

Celem pracy było zbadanie odporności wyrobów węglowych różnego typu stosowanych do wyłożenia wielkich pieców na działanie pary wodnej oraz tlenku węgla (CO), czynników, które wpływają na niszczenie ogniotrwałego wyłożenia garu, spadków, przestronu oraz szybu wielkiego pieca. Bezpośrednio na niszczące działanie pary wodnej są narażone materiały znajdujące się w bliskim sąsiedztwie elementów chłodzących wielkiego pieca, w wypadku ich uszkodzenia.

Niszczące działanie tlenku węgla polega na rozwinięciu reakcji Billa w zakresie temperatur 450 - 650°C.



powodując wydzielanie węgla sadzy w porach materiałów węglowych, co powoduje ich pękanie.

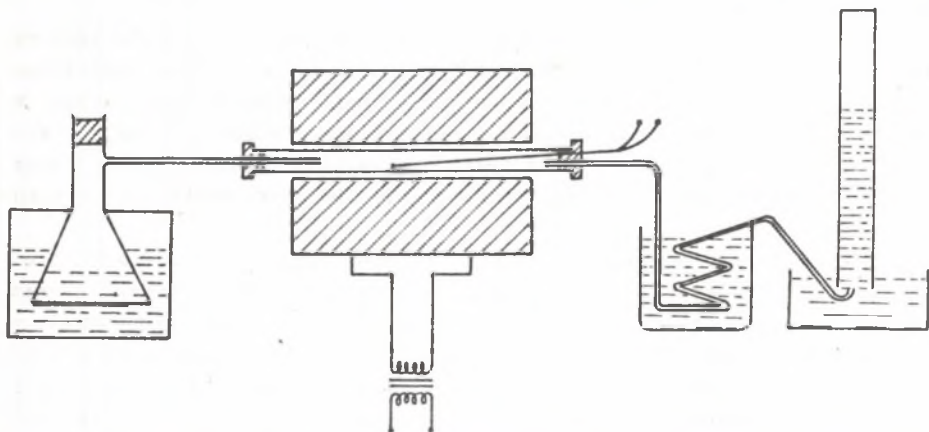
Do badań użyto próbek dostarczonych przez Zakłady Elektrod Węglowych 1 Maja w Raciborzu. Próbki w kształcie prostopadkościanów o wymiarach 80x25x25 mm wycięto z bloków węglowych, półgrafitowych i grafitowych. Dla

określenia niszczącego działania pary wodnej przeprowadzono serię prób w temperaturach: 923^oK, 1023^oK, 1123^oK, 1223^oK, 1323^oK. Przed rozpoczęciem badań przygotowane próbki ważono, wagę próbek podano w tablicy 1, 2. Próby przeprowadzono w czasie 10 i 20 godzin, traktując czas jako parametr stały.

Warunki doświadczeń dla ustalenia wpływu tlenku węgla (CO) na wyroby węglowe, półgrafitowe, grafitowe ustalono na podstawie normy USA ASTM A111.35 - 1965. Zgodnie z zaleceniami przedstawionej normy, badania prowadzono w temperaturze 773^oK. Czas pomiaru, ustalony na podstawie danych literaturowych wynosił 200 godzin.

Do badań wykorzystano piec silitowy PSR-2 o wymiarach komory reakcyjnej 800 x 100 mm. Pomiar temperatury wykonywano za pomocą termoelementu Pt - PtRh. Automatyczna regulacja temperatury zapewniła dokładność wskazań ± 5 deg. Próbki umieszczono w stalowej rurze żaroodpornej o średnicy wewnętrznej \varnothing 80 mm, każdorazowo po 6 próbek (2 węglowe, 2 półgrafitowe, 2 grafitowe). Parę wodną wytwarzano w wytwornicy zapewniającej równomierny, intensywny przepływ pary. Natężenie przepływu pary wodnej mierzono z ilości kondensatu, który wynosił 1 l/h.

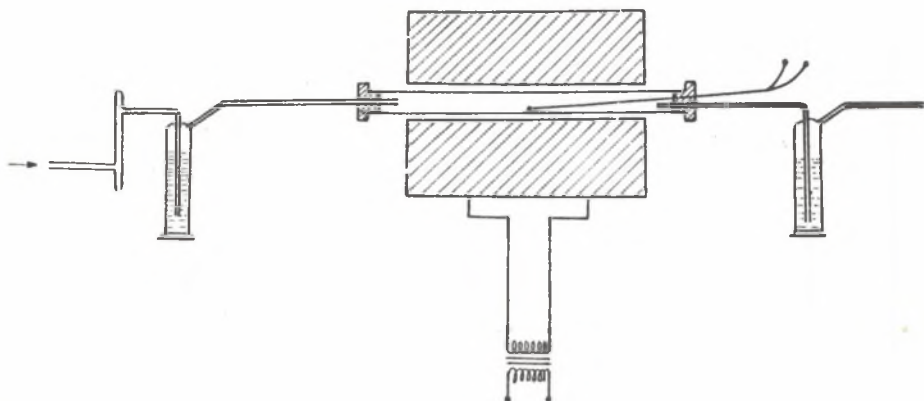
Schemat aparatury do badania oddziaływania pary wodnej podano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat aparatury do badania niszczącego wpływu pary wodnej na wyroby węglowe

Na rys. 2 przedstawiono schemat aparatury do badania wpływu tlenku węgla (CO) na wyroby węglowe, półgrafitowe i grafitowe. Tlenek węgla wytwarzano w generatorze chemicznym. Układ zaopatrzone w zamknięcie wodne dla uniknięcia eksplozji.

Po przeprowadzeniu badań zgodnie z przyjętą metodyką, wszystkie badane próbki poddane oddziaływaniu pary wodnej zważono na wadze analitycznej dla stwierdzenia ubytku masy oraz poddano obserwacjom makroskopowym. Ubytek masy próbek spowodowany utleniającym działaniem pary wodnej zestawiono w tablicy 1, 2.



Rys. 2. Schemat aparatury do badania niszczącego działania CO na wyroby węglowe

Tablica 1

Ubytek masy próbek pod działaniem pary wodnej w temperaturze 1023°K, 1123°K, 1223°K; czas próby - 10 godzin

Tempera- tura °K	Nr próbek	Masa próbek przed bada- niami	Masa próbek po badaniach	Ubytek masy próbek g	% ubytek masy próbek
1	2	3	4	5	6
1023	1	36,553	33,078	3,475	9,51
	2	34,933	32,618	2,315	6,69
	3	37,878	34,056	3,822	10,08
	4	40,873	36,840	4,033	9,83
	5	33,615	31,915	1,700	5,01
	6	39,638	36,891	2,657	6,70
1123	1	37,846	27,327	10,519	27,8
	2	42,843	30,210	12,633	29,6
	3	38,448	26,365	12,083	20,7
	4	39,300	27,247	12,053	30,6
	5	34,605	25,795	8,810	25,4
	6	34,543	24,223	10,320	29,8

cd. tablicy 1

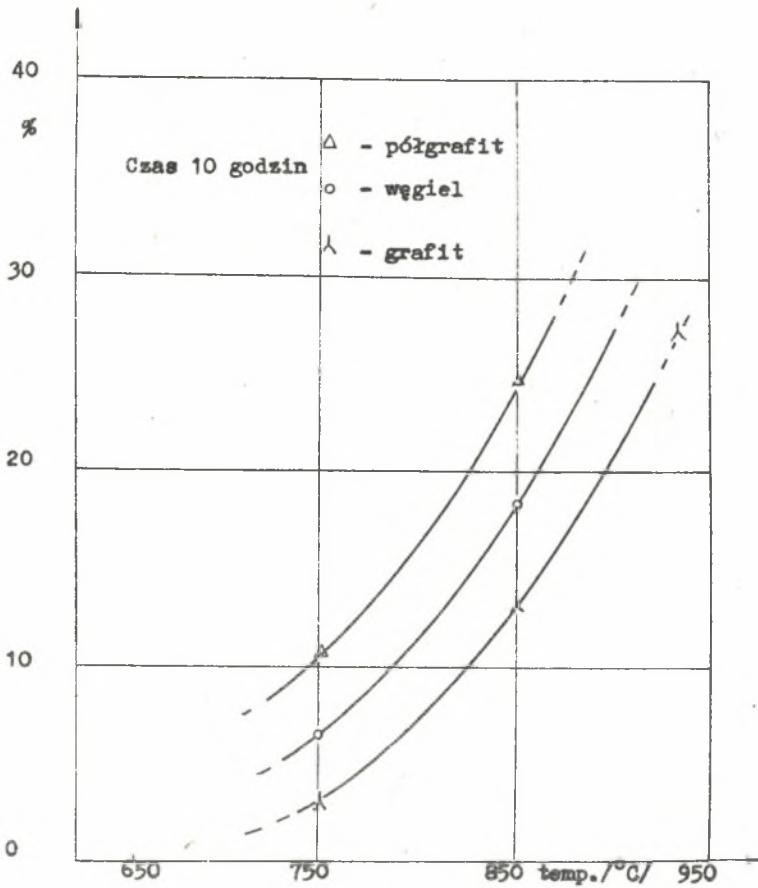
1	2	3	4	5	6
1223	1	39,871	14,771	25,100	56,60
	2	33,400	15,580	18,820	56,40
	3	39,264	16,774	22,490	57,10
	4	40,010	16,260	23,750	59,30
	5	34,615	15,205	19,410	56,10
	6	32,975	14,800	18,175	55,10

1, 2 - próbki węglowe
 3, 4 - próbki półgrafitowe
 5, 6 - próbki grafitowe.

Tablica 2

Ubytek masy pod działaniem pary wodnej w temperaturze 923^oK, 1023^oK,
 1123^oK; czas próby - 20 godzin

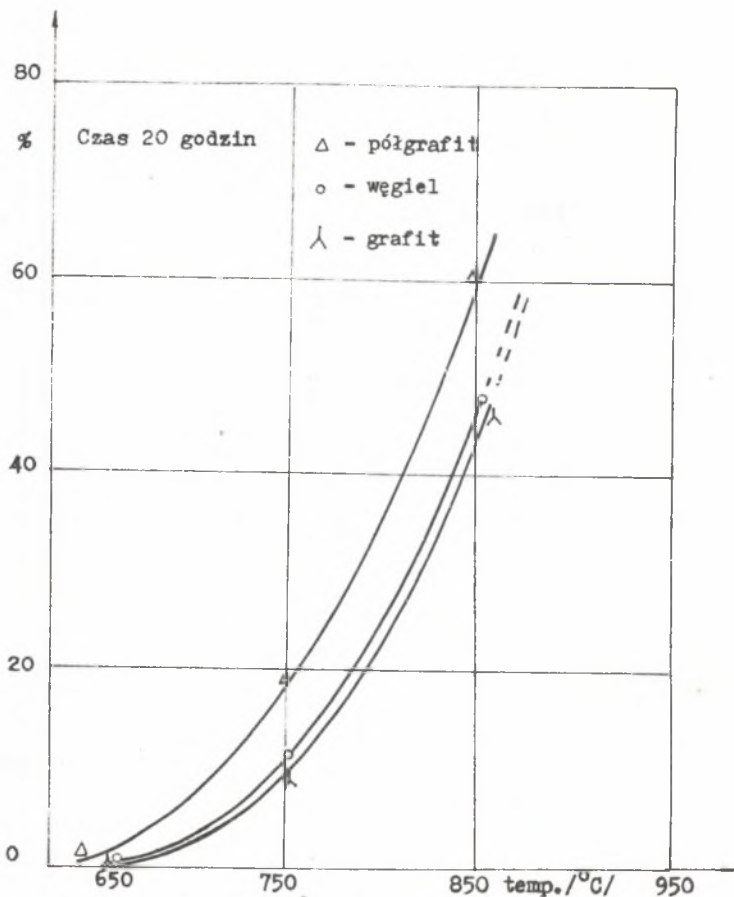
Tempera- tura °K	Nr próbki	Masa próbek przed ba- daniami	Masa próbek po bada- niach	Ubytek masy próbek g	% ubytek masy próbek
923	1	42,187	41,910	0,268	0,63
	2	37,068	36,314	0,754	2,03
	3	40,576	39,789	0,780	1,92
	4	41,387	40,282	1,100	2,65
	5	35,150	34,834	0,316	0,90
	6	35,625	35,502	0,123	0,33
1023 •	1	39,585	36,590	2,995	7,54
	2	39,109	35,028	4,081	10,48
	3	39,870	32,262	7,608	19,00
	4	38,201	31,815	6,386	19,30
	5	34,194	31,560	2,634	7,70
	6	32,988	29,180	3,808	11,50
1123	1	30,089	15,401	14,687	48,89
	2	31,939	13,200	18,700	54,87
	3	37,919	14,300	23,619	64,02
	4	39,082	15,100	23,982	66,80
	5	39,403	14,500	24,003	49,70
	6	36,781	19,150	17,631	53,10



Rys. 3. Zależność ubytku masy od temperatury

Obliczony dla każdej próbki procentowy ubytek masy stał się podstawą do sporządzenia graficznej zależności ubytku masy od temperatury, przy stałym czasie próby i natężeniu przepływu pary wodnej. Zależność tę podają rys. 3, 4.

Dla próbek badanych w temperaturze 923°K w czasie 20 godzin nie stwierdzono utlenienia tworzywa, a ubytek masy był minimalny. Dla próbek badanych w temperaturze 1023°K stwierdzono wyraźne powierzchniowe utlenienie tworzywa. Powierzchnia próbek pokryta była kruchą, nie związaną z monolitem próbką, warstwą. Zwiększając czas oddziaływania pary wodnej z 10 do 20 godzin, stwierdzono wyraźny wzrost masy próbek.



Rys. 4. Zależność ubytku masy od temperatury

Dla temperatury 1123°K przy czasie oddziaływania równym 10 godzinom, zjawiska powierzchniowe mają podobny charakter, lecz są przesunięte w głąb tworzywa. Warstwa powierzchniowa pod dotknięciem uległa kruszeniu. Wytrzymałość próbki w tej temperaturze gwałtownie spada. Zwiększenie czasu oddziaływania pary wodnej do 20 godzin w temperaturze 1123°K spowodowało rozpad próbek.

W temperaturze 1223°K przy czasie oddziaływania równym 10 godzinom, stwierdzono wyraźne utlenienie próbek, widoczne są ubytki wagi próbek w strefie krawędzi i naroży. Próbki po dotknięciu rozpadają się całkowicie. W temperaturze 1323°K przy czasie oddziaływania równym 10 godzinom próbki uległy całkowitemu utlenieniu.

Ponieważ w temperaturze 1123°K przy czasie oddziaływania pary wodnej równym 20 godzin, stwierdzono rozpad próbek, dla temperatury 1223°K nie przeprowadzono próby przy czasie równym 20 godzinom.

Odmiennej charakter zmian stwierdzono podczas badania wpływu CO na wyroby węglowe. Próbki po przetrzymaniu przez okres 200 godz. w temperaturze 500°C w atmosferze tlenku węgla wykazały pewne bardzo znaczne zmiany. Zmiany te stwierdzono tylko na powierzchni próbek węglowych. Na powierzchni tych próbek pojawiły się nieliczne pęknięcia. Próbki półgrafitowe i grafitowe nie wykazały żadnych zmian. Wszystkie próbki stanowiły nadal zwarty, wytrzymały monolit.

Uzyskane w wyniku badań działanie pary wodnej na materiały węglowe zestawiono na wykresach 3-4. Przedstawione krzywe podają zależność procentowego ubytku masy badanej próbki od temperatury. Badania prowadzono dla dwóch przedziałów czasu - 10 godzin i 20 godzin. Przedstawione zależności mają charakter eksponentyjny. Niszczące działanie pary wodnej gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem temperatury oraz czasu.

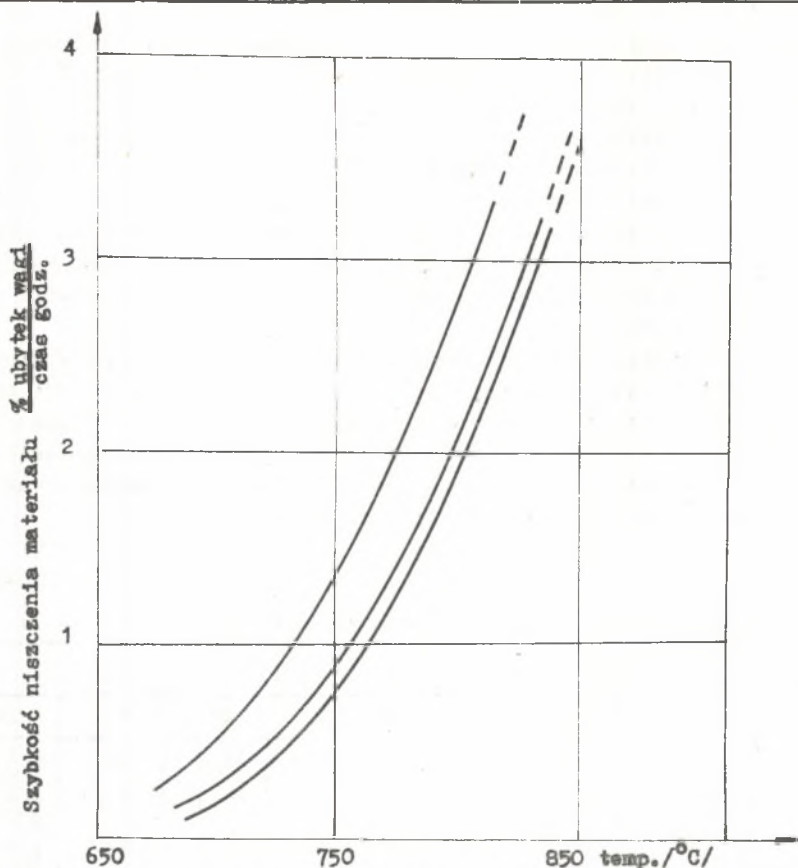
Tablica 3

Procentowy ubytek masy dla poszczególnych temperatur i czasu

Nazwa próbki	1023°K		1123°K		1223°K	
	10 h	20 h	10 h	20 h	10h	20 h
węglowe	8,1	9,0	28,7	51,8	56,5	próbki uległy całkowitemu niszczeniu
półgrafitowe	9,9	19,1	30,6	65,4	58,2	
grafitowe	5,8	8,6	27,6	51,4	55,6	

Dla temperatur 923°K i 1023°K struktura próbek nie została naruszona (czas próby - 10 godzin). Powierzchnia próbek poddanych działaniu pary wodnej w temperaturze 1023°K po dotknięciu wykazuje kruchość warstwy powierzchniowej. W temperaturze 1123°K i 1223°K widoczne są w strefie krawędzi próbek i naroży, ubytki masy. Zmiany, objawiające się pęknięciami i rysami próbek, stwierdzono jedynie na wyrobach węglowych. Próbki półgrafitowe i grafitowe nie wykazują zmian. Zestawienie porównawcze szybkości niszczenia tworzywa węglowego podaje tablica 4. Graficzne ujęcie tej zależności przedstawia rys. 5.

Zgodnie z zależnościami przedstawionymi na wykresach 3-5, niszczące działanie pary wodnej rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Zależność ta ma charakter eksponentyjny. Powyżej temperatury 900°C niszczące działanie jest duże i powoduje znaczne ubytki masy i rozległe zmiany powierzchniowe. Obserwuje się narastające ubytki masy w miarę wzrostu temperatury.



Rys. 5. Szybkość niszczenia materiału w zależności od temperatury

Próbki poddane działaniu tlenku węgla wykazują widoczną sieć pęknięć na materiałach węglowych o głębokości od 1,0 do 3,0 mm; nie powoduje to spadku własności mechanicznych.

Stwierdzono wyraźną różnicę pomiędzy działaniem pary wodnej i CO na wyroby węglowe, półgrafitowe i grafitowe. Para wodna działa wyłącznie powierzchniowo, wywierając znaczny wpływ utleniający. Ubytki masy zależne są od stopnia zniszczenia powierzchni. Działanie tlenku węgla polega na rozsadzaniu materiału. Zasadnicze znaczenie ma tu porowatość materiału oraz obecność pęknięć pochodzenia mechanicznego.

Tablica 4

Zestawienie porównawcze szybkości niszczenia tworzywa węglowego przez parę wodną

Materiał	Szybkość niszczenia $\frac{\% \text{ ubytek masy}}{h}$							
	Czas oddziaływania							
	10 godzin				20 godzin			
	923 ^o K	1023 ^o K	1123 ^o K	1223 ^o K	923 ^o K	1023 ^o K	1123 ^o K	1223 ^o K
Węgiel	-	0,95	2,87	5,65	0,061	0,45	2,57	-
Półgrafit	-	0,99	3,06	5,82	0,089	0,95	3,26	-
Grafit	-	0,58	2,90	5,56	0,031	0,48	2,56	-

Wnioski

1. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu oddziaływania pary wodnej spada gwałtownie wytrzymałość mechaniczna próbek. W temperaturze 1123^oK (850^oC) po 10 godzinach oddziaływania, próbki uległy niszczeniu pod działaniem minimalnych sił, a po 20 godzinach - próby rozsypywały się samorzutnie.
2. Określono wysoką odporność badanych materiałów na działanie tlenku węgla. Całkowicie odporne okazały się wyroby półgrafitowe i grafitowe. Na próbkach z materiałów węglowych stwierdzono obecność pojedynczych pęknięć.

LITERATURA

- [1] Bęski J.: Wiadomości hutnicze, 1970, Nr 5, s. 144-151.
- [2] Gnel E.: Stahl und Eisen 1972, Nr 4, s. 144-149.
- [3] Lebidziejewska M.: Wyroby z węgla i grafitu WNT, Warszawa, 1970.
- [4] Janowski J.: Prace Rady Naukowo-Technicznej hut im. Lenina 1958, Nr 3.
- [5] Wysocki H.: Stahl und Eisen, 1969, s. 342-349.
- [6] Wilkening S.: Tonindustrei-Zeitung 1972, Nr 7, s. 198-205.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА И ОКСИДИ УГЛЕРОДА НА
УГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Р е з ю м е

В статье предложено степень разрушения огнеупоров из углерода и графита в результате действия водяного пара и окиси углерода.

DESIGNATION OF THE INFLUENCE OF STEAM AND CARBON MONOXIDE
ON CARBON REFRACTORIES

S u m m a r y

The degree of destruction of carbon and graphite refractory linings as the result of steam and carbon monoxide treatment has been presented in the article.