Nátronmészüveg-olvasztó kádak rácsidomainak korróziós viselkedése

F. Brunk

Bevezetés

A szakaszos működésből következően egy regenerátor rácsozata az egyes zónákban különböző hőmechanikai és korróziós igénybevételnek van kitéve. A legfontosabb igénybevételi tényezők közé a roncsoló hatású anyagok beáramlását, valamint a hőmérséklet- és atmoszféraváltozásokat sorolhatjuk. Ezek kedvezőtlen hatással vannak a tűzálló anyagok élettartamára, illetve a rácscsatornák fokozatos eltömődésének és kopásának okozói. Az idő előtt bekövetkező kopás megelőzéséhez mindezeket a tényezőket figyelembe kell venni egy regenerátor megtervezése, ill. felépítése során.

A rácsozat anyagaként napjainkban keramikus kötésű anyagokat, ún. fazékrácsidomokat (box blocks / chimney blocks) vagy olvasztva öntött AZS típusú anyagból gyártott keresztidomokat (cruciform) alkalmaznak. A két típusnak nagyrészt szabadalmaztatott formái és beépítési módjai vannak. A klasszikus, szabványos derékszögformátumok, mint pl. a rostélyrácsok és kosárfonatrácsok vagy a Maerz-idomok már ritkán használatosak.

Regenerátorok kopási zónái és kritériumai

Az üvegolvasztó kemencéből a füstgázárammal szilárd, folyékony és gázállapotú anyagok kerülnek a kamrába, melyek elárasztják a rácsozatot. A szakaszos kamraműködtetés miatt fellépő hőmérséklet-ingadozások következményeként a kövek folyamatosan táguló-zsugorodó mozgások végzésére, valamint olvadási-kristályosodási jelenségek következményeinek elviselésére kényszerülnek, lényegesen befolyásolva ezzel a kopás mértékét. Elméletileg a regenerátorokat durván három, különféle termikus és korróziós terhelésnek kitett zónára lehet felosztani:

- a magas hőmérsékletű felső rétegekbe 1300 és 1500 °C között szilárd keverék alkotórészei, mint pl. kvarcpor (SiO_2), valamint alkáli és földalkáli hordozók jutnak be. Ezek (elsősorban redukáló füstgázkörnyezetben) megkötődnek a rácskö felületén, beszívárognak a kövekbe és reagálnak azok szerkezetével, pl. rásülő lerakódás és/vagy szerkezetlágylás formájában. Olcsóbb nehézolajjal történő tüzelés esetében vanádium- és nikkellkorrózió is fellép (latin-amerikai olajok esetén foszfor is). Fe_2O_3 -tartalmú kőalkotórészek érzékenyen reagálnak redox atmoszférában;

- 1100 és 1300 °C között a beadagolt Na-tartalmú anyagok korrodáló módon reagálhatnak. Többértékű kőalkotók alkalmazása esetén a változó atmoszféra kedvezőtlen befolyását is figyelembe kell venni;
- 1100 °C alatt kezdődik a kondenzációs zóna, amely mintegy 800 °C-ig tart. Itt történik meg a túlnyomórészt szulfátos sók és alkáli-oxidok leválása, melyek a kő nyílt pórusait eltöltik. Nátronmészüvegek előállításához a szulfátokat derítészerként alkalmazzák. Ezek egy része a kemencében szulfidként (SO_2) párolog el, amely a regenerátorban oxidáló atmoszférában 1000 °C alatt szulfittá (SO_3) alakul. Olajtüzelésű kemencék üzemeltetése során további kőtartalmú vegyületek áramlanak be a kamrába.

Hátrányos hatással vannak a rácsozat élettartamára a kampány során megváltoztatott kemenceüzemeltetési módok is. Amennyiben egy kemencekampány közepén oxidáló feltételekről redukálóra állunk át, vagy fordítva, a megváltozott redoxfeltételek a lerakódási, kondenzációs zónákban, ill. a korrodálódott kövek környezetében pusztító hatású reakciókhoz vezetnek.

A kamrafej hőmérsékletének emelése, pl. olajról gáz-tüzelésre történő átállással ($\Delta 50$ °C) vagy cserépadagolás bevezetésével, szintén megterheli a kamrarácsozatot.

A tartósságot rontják bizonyos környezetvédelemmel kapcsolatos eljárások is, mint pl. idegen cserép újrafelhasználása (nagyobb kiporzás, fluor- és klórtartalom megemelkedése), filterpor-visszavezetés (kalcium-szulfát-lerakódás, illékony alkáliák feldúsulása) és az NO_x -csökkentés primer folyamatainak eredményeként kialakuló redukáló kemenceatmoszféra vagy a kamraláb hőmérsékletének emelése (kondenzációs zóna „lefelé” történő eltolása).

Olcsóbb nyersanyagok használatánál a finom frakciójú részek mennyiségének megemelkedése miatt (pl. dolomit-nál) erősebb porzással kell számolni.

A salakleolvasztási folyamat során ügyelni kell arra, hogy a kamrát a láb felől is megfelelő mértékben fűtsük, és így elejét vegyük annak, hogy a középső részekből lefolyó olvadék a kamra alsó részén ismét megdermedjen, és teljes dugulást okozzon. A folyamat során figyelembe kell venni, hogy ezután a normál üzemmód szempontjából nem kritikus 800 °C alatti hidegebb zónákban is felléphetnek kopást okozó reakciók, pl. a lefolyt, kondenzálódott Na-szulfát és a samott között. A kamracsatornák szabadabb égetése során a rácsozat túlhevülése következhet be, amennyiben még nincs elegendő szabad csatorna. További problémát okozhat a letöredező kőanyag, amely a kamracsatornába beékelődik és azt eltömi.

Különféle tűzálló anyagok kopási tulajdonságai

A regenerátorokban túlnyomórészt magnézia szegélyköveket használnak. A magas magnéziatartalmú, direkt kötésű (MgO-MgO) vagy dikálciumszilikát kötésű kövek mellett, melyek csekély meleg terhelés alatti lágyulással tűnnek ki, forsterites kötésű (Mg_2SiO_4) vagy cirkonszilikát adalékkal (12–15% ZrO_2) ellátott magnéziaköveket is felhasználnak.

Krómtartalmú magnéziakövekből, melyeket korábban elsősorban a kondenzációs zónában alkalmaztak, a felhasználás során vízzeloldható mérgező Cr^{6+} képződik (felvetődik az elbontott rácskövek megsemmisítésének problémája).

Használatban vannak magas timföldtartalmú kőminőségek (60% feletti Al_2O_3 -tartalmú, keramikus kötésű és olvasztva öntött kövek), valamint az AZS-anyagok csoportja (olvasztva öntött és keramikus kötésű Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 kövek). Korrózió szempontjából kevésbé igénybe vett kamrákban a legalsó körtegeket „super duty” minőségű samottkövekből építik ki.

Erős kémiai igénybevételnek kitett rétegekben MgO- Al_2O_3 -spinellköveket is alkalmaznak. 800 és 1000 °C közötti hőmérséklet-tartományban a szulfátok a bennük lejátszódó állandó kristályosodási és oladási folyamatváltozások következtében tönkréteszik a forsteritköveket (olivinalapú, a magnéziaköveknél MgO-ban szegényebb, de magasabb Fe_2O_3 -tartalmú kövek), mert a szulfát a forsteritkristályok kitüntetett síkjaiba bediffundál.

Az imént említett kőminőségek különféle alkotórészei a regenerátor egyes kopási zónáiban vegyileg és ásványilag eltérő módon reagálnak az üvegolvadékból származó károsanyag-tartalmú porokkal és elpárolgó alkotórészekkel (1–3. táblázat).

A **felső rácsrétegek** magas hőmérsékleten kiégetett magnéziakövel történő kiépítésekor a periklász (MgO) és a dikálciumszilikát kötőfázis a szilícium-dioxiddal (SiO_2) ásvány-újra képződés közben reagál. A SiO_2 a periklászt forsteritképződés közben támadja meg. Ezek a folyamatok annyira extrém térfogat-növekedéssel járnak, hogy a kövek

anyaga felreped és szétmorzsolódik (szilikátbursting). A CaO- SiO_2 -tartalmú szerkezeti elemek a szilícium-dioxiddal reagálva alacsony olvadáspontú Ca-Mg-szilikátokat – merwinitet ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) és monticellit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) – képez, ami által gyengül a melegszilárdság. A V_2O_5 1400 °C felett oxidáló atmoszférában roncsolja a CaO-tartalmú fázisokat kálciumvanadát, ill. enyhén redukáló atmoszférában könnyen illó Ca-vanadit képződése közben.

Ezáltal a kötőfázisból CaO vonódik el, és Ca-Mg-szilikát képződik. Kisebb mértékben a MgO-t is agresszió éri. A speciálisan vanádiumagresszió ellen kifejlesztett mullit- és korundkövek viszont Na_2O -dal reagálnak $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ill. alacsony olvadáspontú nefelin képződése közben (repedésképződés és letöredezés veszélye, mivel a reakció térfogat-növekedéssel jár). A nem bázikus anyagoknak, mint az olvasztva öntött AZS vagy alumínium-oxid kopása erősödik növekvő redukáló atmoszférában.

A **kondenzációs zónában** (a középső rétegeknél) az uralkodó Na_2O - és SO_3 -koncentrációtól függően eltérő erősségű korróziós befolyással lehet számolni. A Na_2O -túlsúly az aluminoszilikát szerkezetet tönkréteszi (alkáliabursting), ugyanakkor bázikus köveknél csak csekély kémiai korrózió lép fel. Ezzel szemben a kén-trioxid a szilikátos kötés és a periklász CaO-tartalmával katasztrofális mértékben reagál megfelelő szulfátképződés (CaSO_4 , MgSO_4) közben. Mullittartalmú kövek alkalmazása esetén magasabb hőmérsékleten (1000 °C felett) és kombinált Na_2O - és SO_3 -támadás (korrózió) esetén Nosean-képződés (alacsonyan olvadó fázis) alakulhat ki. A MgO- Al_2O_3 -spinellkövek ellenállóak a SO_3 -támadással szemben. Az olvasztva öntött AZS-kövek SiO_2 - és Al_2O_3 -tartalma alkáliakkal erős térfogat-növekedés kíséretében nefelint képez, miközben a kőszerkezet roncsolódik.

Magnézia-cirkon köveket (ásványtani szempontból periklász-forsterit-cirkon-oxid kövek) mind a felső rácsrétegekben, mind a kondenzációs zónában alkalmaznak. A kőgyártás során a kötőanyagban a cirkon és a finom szemcseméretű MgO reakciójaként korrózióálló fázisokat, forsteritet ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) és cirkon-oxidot (ZrO_2) állíta-

1. táblázat

Nátrónmészüveg-olvasztó kádak regenerátorköveinek kopása 1300 °C felett

Roncsoló hatású anyag, ill. folyamat	Korrodálódó kő alkotórészek	Hatások		
		Ásvány-újra képződés	Térfogatváltozás	Szerkezetváltozás
SiO_2	periklászok (MgO)	M_2S	+ 96%	repedések
	C_2S , periklász	CMS (monticellit), C_3MS_2 (merwinit)	+ 30%, + 13%	melegszilárdság elvesztése
NiO , V_2O_5	C_2S	–	zsugorodás	periklász-növekedés (100 $\mu\text{m} \rightarrow 2\text{ mm}$)
V_2O_5	periklász (MgO)	Ca-vanadátok, illékony Ca-vanaditek		magnéziakövek kötési fázisának roncsolódása
Na_2O	korund (Al_2O_3)	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	+ 28%	repedések, letöredezések
	mullit (Al_3S_2)	nefelin (NAS2), $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	+ 18%	repedések, letöredezések
	szilika (SiO_2)	alkáliszilikátok		olvadékfázis képződése
redox. atmoszféra	Fe_2O_3 -tartalmú vegyületek	FeO-tartalmú vegyületek	tartós ΔV	szilárdság elvesztése

Nátrionmészüveg-olvasztó kádak regenerátorköveinek kopása 1100 és 1300 °C között

Roncsoló hatású anyag, ill. folyamat	Korrodálódó kő alkotórészek	Hatások		
		Ásvány-újraépződés	Térfogatváltozás	Szerkezetváltozás
redox. atmoszféra	Fe ₂ O ₃ -tartalmú vegyületek	FeO-tartalmú vegyületek	tartós ΔV	szilárdság elvesztése
Na ₂ O	korund (Al ₂ O ₃)	β-Al ₂ O ₃	+ 28%	repedések, letöredeзések
	mullit (Al ₂ SiO ₅)	nefelin (NAS ₂), β-Al ₂ O ₃	+ 18%	repedések, letöredeзések
	szilika (SiO ₂)	alkáliszilikátok		olvadékfázis képződése
Na ₂ O + oxidáló atmoszféra	Cr ₂ O ₃ -tartalmú vegyületek	Na-kromát		mérgező vegyületek képződése

M = MgO, C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, N = Na

Nátrionmészüveg-olvasztó kádak regenerátorköveinek kopása 800 és 1100 °C között

Roncsoló hatású anyag, ill. folyamat	Korrodálódó kő alkotórészek	Hatások		
		Ásvány-újraépződés	Térfogatváltozás	Szerkezetváltozás
Na ₂ O	korund (Al ₂ O ₃)	β-Al ₂ O ₃	+ 28%	repedések, letöredeзések
	mullit (Al ₂ SiO ₅)	nefelin (NAS ₂), β-Al ₂ O ₃	+ 18%	repedések, letöredeзések
	samott (mullit, SiO ₂)	nefelin, korund, üvegfázisok	+ ΔV	repedések, letöredeзések, alacsony melegsziárdság
Na ₂ O, SO ₃	mullit	Nosean (3NAS ₂ · Na ₂ SO ₄)	+ 86%	repedések, letöredeзések
SO ₃	C ₂ S	anhidrit (CaSO ₄)		magnéziakövek kötési fázisának roncsolódása
	periklász	MgSO ₄		magnéziakövek lényeges alkotórészeinek roncsolódása
szulfátok	kőszervezet			a) beszivárgás és tömörödés miatt a hőlökésállóság elvesztése b) tartós kristályosodási és beolvadási folyamat-változások
redox. atmoszféra	Fe ₂ O ₃ -tartalmú vegyületek	FeO-tartalmú vegyületek	tartós ΔV	szilárdság elvesztése

M = MgO, C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, N = Na₂O

nak elő, melyek a durva magnéziaszemcséket körbefogva védelmezik. CaO-ban szegény magnézia-nyersanyagokból magas égetési hőfokon előállított kövek némelyike 1450 °C felett alkalmazható.

Összefoglalás

Megállapítható, hogy a kopási problémák, legalábbis ami a vegyi-ásványi reakciófolyamatokat illeti, kezelhetők. Ugyanakkor a felhasznált anyagok korróziós viselkedé-

sét további, egymást részben kölcsönösen befolyásoló tényezők alakítják, így ezen anyagok tartósságára nagyon nehéz konkrét kijelentést tenni. Ilyen tényezők pl. a változó kemenceüzemeltetési módok, valamint az átalakuló, ill. infiltrálódott kövek környezetében lejátszódó állandó változások a kristályosodási és olvadási folyamatokban, melyekhez a hőmérséklet-változás okozta terhelés is hozzájárul.

Az előzők alapján a megfelelő tűzálló anyag kiválasztása igen nehéz, sokszor problémás feladat.