

Korozija kromita v kromitno magnezitnih gradivih

The Chromite Corrosion in Magnesia-chrome Refractories

Mirtič B.¹, FNT Montanistika, Odsek za geologijo Univerze v Ljubljani

Kromitno magnezitna gradiva uporabljamo za oblaganje toplotno, mehansko in kemično najbolj obremenjenih delov peči, kjer pa gradivo tudi propada. Eden od vzrokov propadanja je korozija zrn kromita. Zaradi pomanjkljive zaščitne prevleke na kromitno magnezitni oblogi peči je le-ta izpostavljena previsoki delovni temperaturi, ki povzroči izparevanje kromovega oksida iz kromita. Raziskave korodiranih kromitno magnezitnih opek iz peči za žganje cementnega klinkerja so pokazale, da je infiltrirana kalcijevo silikatna talina iz cementnega klinkerja, ki je po porah prodrla v opeko, zapolnila pore in povzročila t.i. rekristalizacijo kromita.

Ključne besede: kromitno magnezitna gradiva, korozija kromita, cementna peč, izparevanje kromovega oksida

Magnesia-chrome refractories are used for covering the thermally, mechanically and chemically most loaded parts of kiln where lining damages are also present. One of the distinguished causes of damage is the chromite corrosion in the brick. As the consequence of the insufficient protective coating magnesia-chrome lining is overheated. Too high working temperatures cause evaporating of the chromium oxide from the chromite grains. Investigations made on corroded magnesia-chrome bricks from the burning zone of rotary cement kiln have shown that the melt full of calcium oxide and silica from the cement clinker has penetrated into the lining, filled the pores and caused the so called recrystallization of chromite.

Key words: magnesia-chrome refractories, chromite corrosion, cement kiln, evaporation of chromium oxide

1. Uvod

Kromitno magnezitna gradiva uporabljamo za oblaganje temperaturno, mehansko in kemično najbolj obremenjenih delov peči, saj se odlikujejo po izraziti ognjeodpornosti. Na njihovo obstojnost vpliva stopnja sintranja in vsebnost prevladujočih oksidov, periklaza in Cr_2O_3 v obliki kromita. Kromov oksid pri povišani temperaturi po porah izpareva iz kromita. Ognjeodpornost gradiva se slabša, zato naj bi bilo gradivo čim manj porozno. Prav tako je ugodno, če so kromitna zrna direktno vezana s kristali periklaza, ker ščitijo kromitno zmo pred neposrednim stikom z agresivno talino. Le-ta lahko po porah prodre v gradivo do kromita in ga korodira oz. topi. Višja je temperatura žganja gradiva, pogostejša je direktna vez med kromitnimi in periklaznimi zrnji. Možnosti propadanja kromitno magnezitnih gradiv smo sistematično že raziskali¹.

V prispevku smo opisali samo vzroka, ko je propadanje kromitno magnezitnega gradiva zaradi korozije kromitnih zrn povzročila:

- previsoka temperatura, zaradi katere je kromov oksid izparel iz kromitnih zrn,
- kalcijevo silikatna talina, ki je po porah prodrla do kromitnih zrn in jih korodirala.

2. Eksperimentalno delo

Za preiskave z elektronskim mikroanalizatorjem in optičnim mikroskopom v odsejni svetlobi smo uporabili kromitno magnezitno opeko, ki je bila nekaj mesecev vgrajena v cono sintranja cementne rotacijske peči. Ocenjena kvantitativna kemična in mineralna sestava (v mas.%) kromitno magnezitne opeke pred vgradnjo je bila:

MgO	70
Cr_2O_3	13
CaO	1
SiO_2	4
Fe_2O_3	7
Al_2O_3	5
gostota	2,9 g/cm ³
poroznost	20%
kromit	14
periklaz+magnezijev ferit	81
silikatni medprostor	5
pore	31

3. Rezultati in diskusija

3.1. Korozija kromita zaradi izparevanja kromovega oksida

Intenzivno izparevanje kromovega oksida iz kromitnih zrn v opeki je omogočila visoka poroznost opeke. Opeka je bila mor-

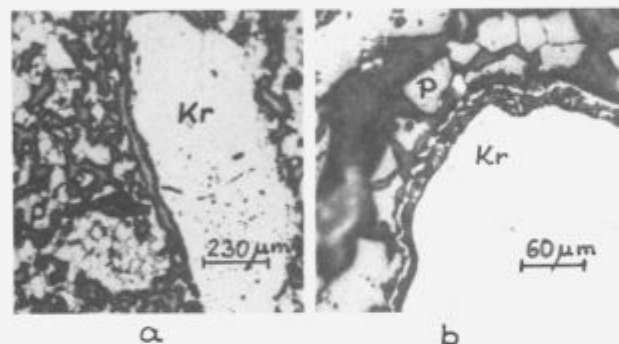
¹ dr. Breda MIRTČIČ, dipl. inž. geol.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana

da v procesu izdelave slabo žgana, morda tudi slabo stisnjena, da drobnozrnat agregat periklaza ni tesno obdal kromitnih zrn in s tem omogočil med procesom žganja nastanek direktne vezi med periklazom in kromitom. Zato je okrog kromitnih zrn veliko praznega prostora. Med obratovanjem peči je bila opeka dalj časa izpostavljena previsoki temperaturi, zato je lahko krom intenzivno izpareval. Do pregrevanja pride, če na ognjeodporni oblogi peči ni zaščitnega nalepa.

Preiskava celotnega preseka opeke je pokazala, da izpareli krom ni kondenziral v obliki kromovih soli v hladnejših delih kromitno magnezitne opeke, pač pa je prehajal v atmosfero peči.

Edina učinkovita zaščita pred to vrsto korozije je direktna vez kromita - špinelna vez z zrn periklaza, zaradi česar okrog kromitnih zrn ni praznega prostora - por, po katerih lahko izpareva krom.

Slika 1 kaže, da je približno 10-15 μm debela plast kromitnega zrna korodirala. Začetno obliko kromita lahko vidimo zaradi skorje, ki je še ostala od prvotnega zrna. Korodirani del sedaj predstavlja pora. Centralni del kromitnega zrna je nespremenjen.



Slika 1: Kromitno zrno v nerabljeni opeki (sl. a). Korodirano kromitno zrno s kromitno skorjo, ki označuje prvotno obliko zrna (sl. b). Ods.v., Kr - kromit, P - periklaz

Figure 1: Chromite grain in new brick (fig. a). Corroded chromite grain with chromite core, which determines primary dimensions of grain (fig. b). Refl. light. Kr - chromite, P - periclas

3.2. Korozija kromita zaradi infiltracije kalcijevo silikatne taline v pore okrog kromitnih zrn

Izparevanje kroma iz kromitnih zrn lahko preprečuje tudi silikatna talina, ki zapolnjuje prostor med zrn periklaza in kromita in s tem zmanjšuje poroznost. Iz silikatne taline, ki sicer znižuje ognjeodpornost opeke, sta v našem primeru med ohlajanjem kristalila predvsem minerala monticellit in merwinitt. Oba sta lahko nastala, ker je kalcij in silicij v obliki mineralov nečistoč v opeko vnašal magnezit, iz katerega med žganjem nastane periklaz. V tem primeru pa je silikatna talina z veliko kalcija po porah prodrla v kromitno magnezitno gradivo iz klinkerjevega nalepa, kar je tudi najverjetnejši in najpogostejši pojav. Pri ohlajanju so iz nje kristalili minerali merwinitt, monticellit in celo belit.

Preiskave pa so pokazale, da silikatna talina ne predstavlja zaščite kromita pred korozijo. Krom iz kromita po porah sicer res ne izpareva v okolico, vendar kromit vseeno korodira. Površina kromitnih zrn se v silikatni talini namreč raztaplja in postane luknjičasta. Nato se kromit ponovno izloča in kristali v silikatni talini v okolici primarnega zrna (reakcijski obroč) v obliki manjših oktaedrov (slika 2a, 2b, 2c). Trojer' ta pojav imenuje rekristalizacija kromita v silikatni talini. Na sliki 2b vidimo, do

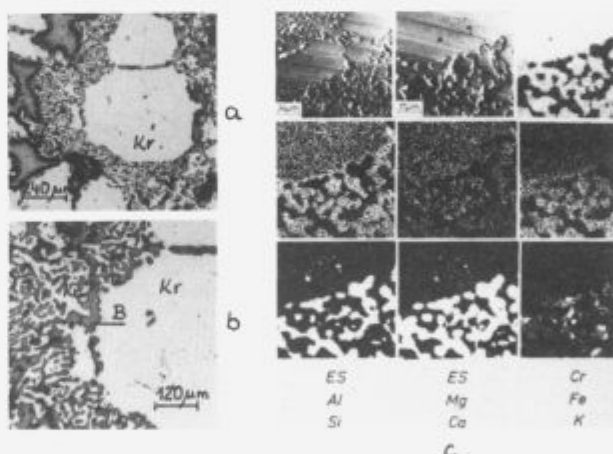
koj je segalo prvotno kromitno zrno. Na tistem mestu, kjer se je kromitno zrno dotikalo zrn periklaza, so le-ta ksenomorfna. To vrsto korozije smo simulirali v laboratoriju.



Slika 2a, b, c: Kalcijevo silikatna talina je topila površino kromitnega zrna in ga korodirala. Kromit se je ponovno izločal v t.i. reakcijskem obroču. Ods.v., Kr - kromit, P - periklaz

Figure 2a, b, c: Calcium oxide - silica melt has corroded a chromite grain surface. Chromite has crystallized again in reaction region. Refl. light. Kr - chromite, P - periclas

Odtapljanje kromita v silikatni talini lahko poteka bolj počasi, kar smo dokazali tudi v vzorcih opeke, ki je bila vzdana v cementni peči. Na slikah 3a, 3b in 3c vidimo, da je zunanja površina kromitnega zrna črvičasto izjedena. Izpraznjeni prostor je zalila silikatna talina, iz katere je kristalil belit. Preiskava z elektronsko mikroanalizo je pokazala, da se je dejansko najprej odtapljalo krom. Korodirana plast je debela preko 100 μm .



Slika 3: Črvičasto izjedena površina kromitnih zrn. 3a in 3b ods.v., 3c EMA, Kr - kromit, B - belit

Figure 3: Corroded surface of chromite grain. Fig. 3a and 3b refl. light, fig. 3c EMA, Kr - chromite, B - belite

4. Zaključki

Posledice opisanih načinov korozije kromita v kromitno magnezitnem gradivu lahko strnemo v naslednjih točkah:

- v prvem primeru se poveča poroznost opeke, kromitna zrna nimajo več povezave z ostalimi minerali v opeki. Trdnost oz. mehanska odpornost opeke se zato zmanjša,
- v drugem primeru se poroznost opeke sicer zmanjša, ker je pore zalila silikatna talina. Le ta ima nizko ognjeodpornost, in zato zniža ognjeodpornost tudi vsej opeki. Hkrati pa zaradi zmanjšane poroznosti opeke pri večjih temperaturnih spremem-

bah (občasna ohlajanja in ponovna ogrevanja opeke zaradi zastojev v proizvodnem procesu) povzroča krčenje in širjenje opeke, ki ga gosta zataljena masa opeke ne more kompenzirati. Zato na prehodu med poroznim in gostim delom opeke nastane razpoka, ki zmanjša mehansko odpornost opeke. Opeka, v katero je infiltrirala silikatna talina, se zato odlušči skupaj z nalepom.

5. Literatura

- ¹ B. Mirtič, Propadanje ognjevzdržnih gradiv v rotacijski peči za proizvodnjo cementnega klinkerja. Magistrska naloga, Ljubljana, 1986, 146 str.
- ² F. Trojer, Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1963, 428 str.