

DINAS – TRADIČNÍ ŽÁROVZDORNÝ MATERIÁL PRO KOKSÁRENSKÉ BATERIE

Miroslav Kotouček ^a, Leopold Vašica ^a, Lenka Nevřivová ^b

^a P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice

^b VUT FAST, Ústav THD, Veveří 95, 66237 Brno, Czech Republic
e-mail: kotoucek@mslz.cz

S výrobou železa a oceli jako základem průmyslového potenciálu všech hospodářsky vyspělých zemí je historicky spjata i výroba koksu. Článek seznamuje s charakteristikami dinasů určeného k výstavbě koksárenských baterií a s předpokládaným trendem vývoje těchto charakteristik. Současně jsou v článku uvedeny parametry požadované mezinárodně uznávanou německou jakostní normou DIN 1089-1 (1995).

Došlo 29. 8. 2012, přijato 26. 11. 2012

1. Úvod

Koksování uhlí je přímo spojeno s rozvojem hutní výroby. V českých zemích se prvně připomíná na konci 18. století v Hluboši u Příbrami a v roce 1821 v Darové u Plzně. Trvalé a systematické používání černouhelného koksu se zavedlo až v Ostravsko-karvinském revíru, a to v souvislosti s provozováním Rudolfovy hutě ve Vítkovicích, založené v r. 1828. K prvnímu provoznímu a trvalému využívání černouhelného koksu k výrobě surového železa ve vysokých pecích došlo v roce 1831.

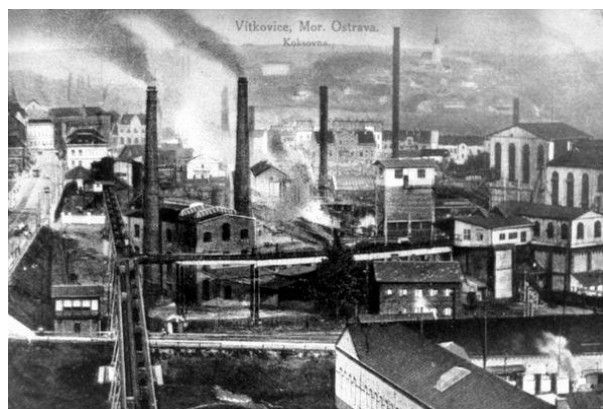
Koksárenská baterie představuje největší komplex žárovzdorného materiálu v hutnickém průmyslu. Na stavbu takového agregátu se spotřebuje i několik desítek tisíc tun žárovzdorných výrobků čítajících i více než 1000 tvarů. Okolo 60 % veškerého zdiva přitom představují dinasové tvarovky, které v provozních podmínkách rozhodujících částí baterie vykazují vysokou chemickou odolnost a mají pro ně i odpovídající termomechanické vlastnosti. Životnost těchto agregátů se pohybuje okolo 20 roků, jsou však známy i příklady baterií, které jsou v provozu více než 40 let.

Z historického hlediska není dinas moc starým žárovzdorným materiálem. Vynález dinasů byl patentován r. 1822 v Anglii, v r. 1880 byla zahájena jeho výroba v Německu i v českých zemích, v r. 1881 ve Francii a teprve v r. 1882 v zemi zrodu - Anglii. V roce 1899 byla z dinasů postavena první koksárenská pec.

Velkého rozmachu doznala výroba dinasů počátkem minulého století a na tento rozvoj pak navázal i vývoj výroby dinasů po II. světové válce. V 70. letech minulého století však světová produkce dinasů zásadním způsobem poklesla, především v souvislosti s technologickými změnami ve výrobě a zpracování oceli.

V bývalém Československu v šedesátých letech minulého století dosahovala výroba dinasů, zajišťovaná řadou dnes již zrušených provozů, více než 70 000 tun ročně. V současné době se na území České republiky dinas vyrábí pouze v jednom závodě, v „dinasce“ Svítavy, který je součástí akciové společnosti P-D Refractories CZ. Rozhodující část produkce tohoto závodu představují stále dinasové kameny pro vyzdívkové koksárenských výrobních agregátů.

Dlouhodobým trendem vývoje koksárenských baterií je zvětšování rozměrů koksovacích komor a zároveň zmenšování tloušťky teplosměnných částí topných stěn. Tyto úpravy, motivované snahou o intenzivnější přestup tepla přes stěny na uhelnou vsázku a zvyšování výrobní kapacity agregátů, kladou na jakost především stěnového dinasů mimořádné požadavky.



Obr. 1 Pohled na koksárenskou baterii ve Vítkovicích r. 1910

2. Princip výroby dinasů

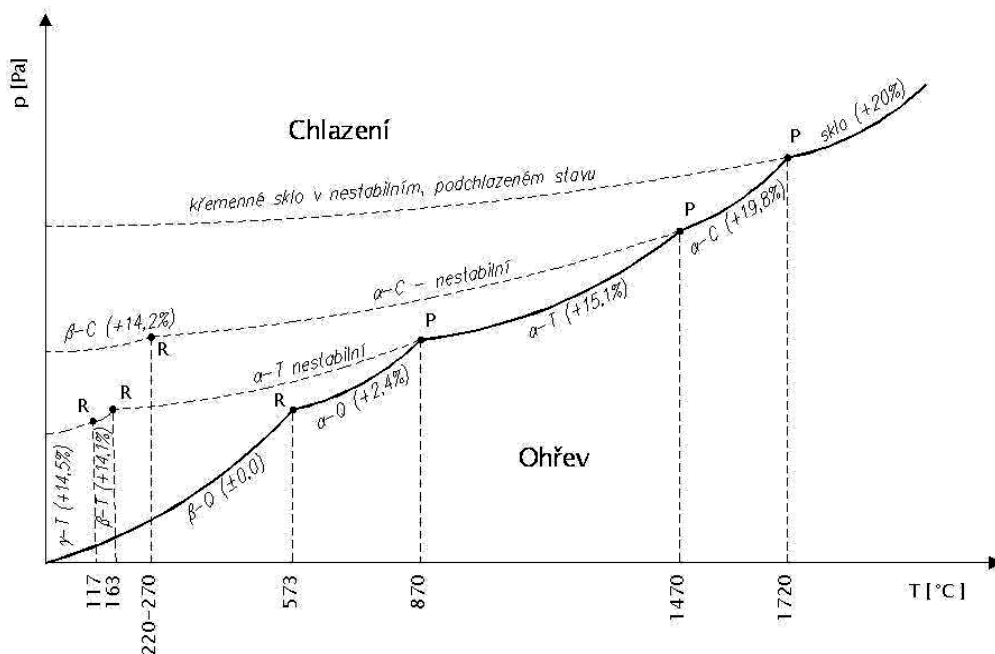
Základní surovinou pro výrobu dinasů jsou chemicky čisté křemence s obsahem SiO₂ nad 98 %. Podle charakteru a výsledku horninotvorného procesu se rozlišují v podstatě dva základní typy křemenců, a to typ jemně krystalický a typ hrubě krystalický. Od typu křemence se pak v rozhodující míře odvíjí jeho obecně velmi složitá transformační chování při výpalu. Spolu s křemencem se při výrobě dinasů v určité míře používají i chemicky obdobné křemičité písky. Ze zrnitostně definovaných frakcí podrcených křemenců a křemičitých písků se připravuje pracovní hmota, do které se jako pojivové činidlo, ale i jako urychlovač přeměny křemene (mineralizátor) přidává vápenný hydrát Ca(OH)₂ v množství do 4 %. Jeho vhodně zvoleným přídatkem lze dosáhnout požadované mechanické pevnosti vypáleného dinasového střepu i bez přílišného snížení termomechanických vlastností konečného produktu. Jako další mine-

ralizátor se běžně používají oxidy železa, nejčastěji ve formě železitých odprašků. Množství oxidů železa ovlivňuje společně s teplotními podmínkami výpalu mineralogické složení vyráběného dinasu.

Vytváření výrobků z připravené pracovní hmoty se provádí zpravidla na hydraulických lisech, výpal pak probíhá v tunelových nebo vozokomorových pecích

s takovou přesností regulace teploty a rychlosti výpalu, aby se předešlo tvorbě trhlin na výrobcích.

Při výpalu dinasu dochází k přeměně křemene použitých surovin na cristobalit a tridymit podle uvedeného schématu (obr. 2). Tyto přeměny jsou vždy spojeny se značným zvětšením objemu, přibližně o 12 až 15 %. Celková doba výpalu se pohybuje mezi 150 a 330 hodinami s maximální teplotou do 1450 °C.



Obr. 2 Schéma průběhu transformačních přeměn křemene v závislosti na teplotě

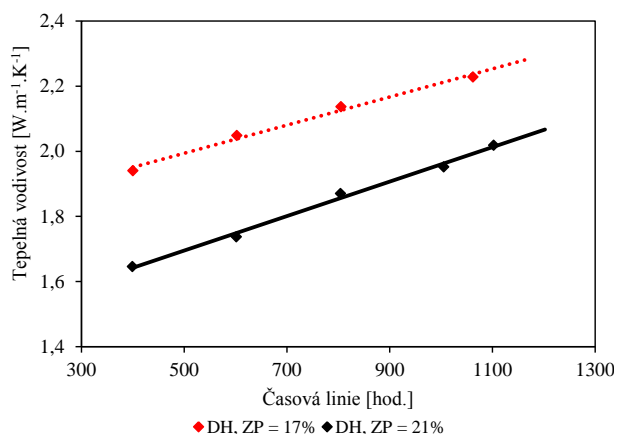
3. Inovace v technologii výroby dinasu

Topnými stěnami koksovacích pecí se převádí teplo z topných kanálků do koksovací komory na koksovou uhelnou vsázku. Z této funkce vyplývá požadavek vysoké tepelné vodivosti dinasu pro vyzdívku. Je známo, že tepelná vodivost dinasu je závislá na stupni zhutnění, respektive na hodnotě zdánlivé pórovitosti vypáleného materiálu. Protože dinas se zdánlivou pórovitostí nižší než 20 % lze již obtížně vyrobit stávajícím technologickým postupem, byly hledány a testovány nové vhodnější postupy výroby a nové typy surovin, s jejichž pomocí by bylo možné dosáhnout podstatně vyššího stupně zhutnění. Dále byla provedena optimalizace křivky zrnitosti pracovní směsi, neboť jednou z podmínek pro dosažení nízké pórovitosti vypáleného materiálu je dosažení nízké pórovitosti již v syrovém stavu. Při tom bylo např. zjištěno, že granulometrické složení hmoty v submikronové oblasti je možné účinně ovlivňovat použitím křemičitých úletů, jejichž velikost částic se pohybuje mezi 0,1-0,2 μm . Na základě těchto poznatků byl vyroben hutný dinas (DH), jehož základní vlastnosti jsou v následující tabulce (tab. 1) porovnány s požadavky jakostní normy pro koksárenský dinas DIN 1089-1 a s vlastnostmi podle této normy běžně vyráběného dinasu (DK).

Tab. 1 Úroveň základních charakteristik porovnávaných druhů dinasu a hodnot požadovaných normou DIN 1089-1

Parametr	Dinas		DIN 1089-1	
	DH	DK		
Objem. hmotnost	kg.m^{-3}	1920	1822	-
Zdánlivá pórovitost	%	16,6	21,1	$\leq 22,0$
Zdánlivá hustota	kg.m^{-3}	2306	2310	-
Pevnost v tlaku	MPa	68,0	46,4	$\geq 35,0$
Chemické složení:				
SiO ₂	%	95,5	95,5	$\geq 95,0$
Al ₂ O ₃	%	0,43	0,49	$\leq 1,5$
TiO ₂	%	0,03	0,03	-
Fe ₂ O ₃	%	0,75	0,78	$\leq 1,0$
CaO	%	2,70	2,75	$\leq 3,0$
Na ₂ O + K ₂ O	%	0,19	0,20	$\leq 0,35$
Fázové složení:				
cristobalit	%	34	38	-
tridymit	%	46	42	-
zbytkový křemen	%	$< 0,5$	$< 0,5$	$\leq 1,5$

S nižší pórovitostí a vyšší objemovou hmotností dinasových výrobků, jak již bylo řečeno, souvisí vyšší tepelná vodivost a vedle ní také vyšší odolnost vůči korozi. Zatímco vyšší stupeň odolnosti vůči korozi v provozních podmínkách koksovacích pecí je těžko kvantifikovatelný, tepelnou vodivost lze měřit. Poloha a průběh tepelné vodivosti vysoce hutných dinasových výrobků v závislosti na teplotě jsou znázorněny ve srovnání s průběhem této vlastnosti u běžného dinasu v obr. 3. Zřejmá vyšší úroveň tohoto znaku spolu s předpokládanou vyšší odolností vůči korozi vede k doporučení vysoce hutného dinasu pro zdivo topných stěn koksovacích komor s cílem zvýšení výkonu a výrobnosti zařízení.



Obr. 3 Výsledky měření součinitele tepelné vodivosti dinasů metodou topného drátu dle normy ČSN EN 993-15

Nedílnou součástí hodnocení jakosti výrobků pro žárovzdorné vyzdívkové tepelných agregátů a posuzování jejich chování v provozních podmínkách je testování termomechanických vlastností. Představitelem těchto vlastností je tzv. únosnost v žáru (dříve odolnost proti deformaci v žáru při zatížení), vedle které dnes již trvale figuruje vysokoteplotní tečení v tlaku. Hodnoty ukazující úroveň těchto znaků jakosti u srovnávaných dinasů jsou uvedeny v tab. 2.

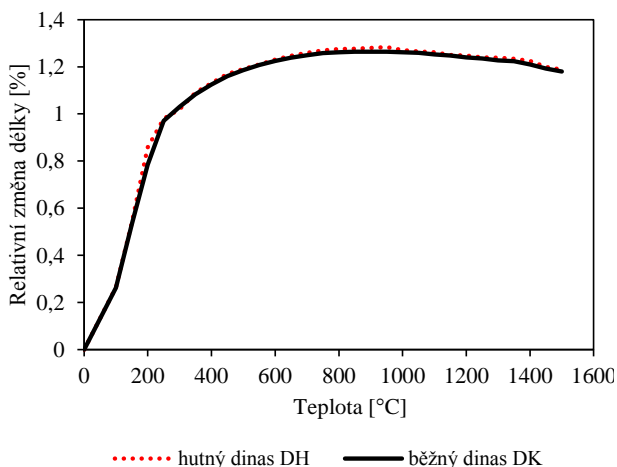
Tab. 2 Únosnost v žáru dle normy ČSN EN ISO 1893 a charakteristiky tečení dinasů ve smyslu normy DIN 1089-1

Dinas	Únosnost v žáru		Tečení Z ₅₋₂₅ * [%]	DIN 1089-1	
	T _{0,5} [°C]	T _{1,0} [°C]		T _{0,6} [°C]	Z ₅₋₂₅ [%]
DH	1673	1678	0,045	≥ 1650	≤ 0,12
DK	1667	1675	0,053		

*) deformace tečením při 1500 °C/0,2 MPa mezi 5. a 25. hodinou měření

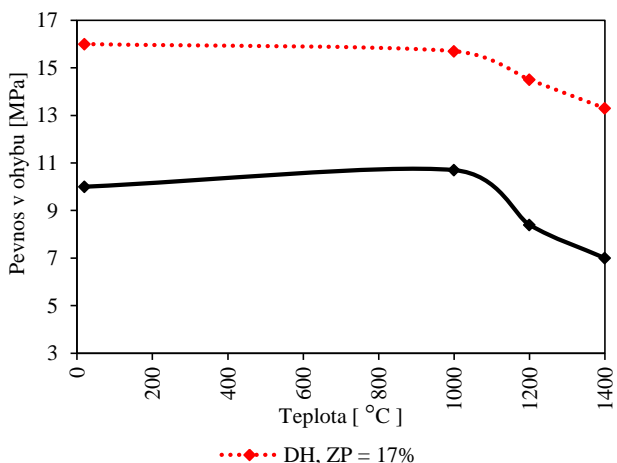
Při posuzování chování dinasových výrobků v žáru stojí za zmínku, že rozdíly v pórovitosti se nijak výrazně neodrážejí v teplotní roztažnosti dinasu. Z následujícího

obr. 4 je zřejmé, že křivky roztažnosti porovnávaných dinasů s teplotou jsou prakticky stejné.



Obr. 4 Typické křivky teplotní roztažnosti dinasů s různou pórovitostí

V souvislosti s vysokou mechanickou pevností nových výrobků je na místě ještě připomenout odolnost vůči abrazi. Pro výpověď o možném oteru dinasu v podlahách koksovacích komor při vytlačování koksu by jistě byly žádoucí zkoušky abrazivzdornosti za tepla, jejich realizace je však problematická. Určitou představu ale mohou poskytnout zkoušky pevnosti v ohybu (POH) za vysokých teplot, jejichž výsledky indikují pevnost mezizrnné vazby materiálu v žáru a tím i odolnost kamenů proti abrazi v reálných podmínkách provozu. Je známo, že pevnost dinasu v ohybu s teplotou obecně klesá, s jeho rostoucí hutností pak při stejné teplotě vzrůstá. Úroveň a průběh pevnosti v ohybu u diskutovaného dinasu ukazuje obr. 5 (opět ve srovnání s dinasem běžné jakosti). Z grafu je zřejmé, že dinasové kameny s nižší pórovitostí vykazují podstatně vyšší hodnoty POH a tudíž s největší pravděpodobností i lepší odolnost vůči oteru, důležitou především pro podlahy koksovacích komor.



Obr. 5 Výsledky stanovení pevnosti v ohybu za zvýšené teploty dle normy ČSN EN 993-7

I když zkouška odolnosti vůči abrazi za pokojové teploty – jak bylo naznačeno výše - přesnou představu o odolnosti materiálu v provozních podmínkách nedává, pro představu o vlivu stupně zhutnění na tuto vlastnost jsou prováděny i tyto zkoušky, a to podle normy ČSN EN ISO 16282. Výrazný vliv zhutnění materiálu na výsledek zkoušky a tím i na míru jeho opotřebení abrazí (za normální teploty) ilustrují fotografie vzorků po zkoušce na obr. 6 a 7.



Obr. 6 Fotografie vzorku dinasu DK po zkoušce, objem odstraněného materiálu 5,8 cm³



Obr. 7 Fotografie vzorku dinasu DH po zkoušce, objem odstraněného materiálu 2,8 cm³

4. Závěr

Přes značné snížení produkce dinasových žárovzdorných materiálů, ke kterému v posledních desetiletích došlo všude ve světě, zaujímají tyto výrobky ve vyzdívkách řady průmyslových tepelných agregátů (např. sklářských pecí nebo ohříváčů vysokopecního větru) stále významnou pozici a pro vyzdívkou některých z nich, konkrétně pecí na výrobu koksu, zůstávají dosud zcela nepostradatelné. Ve všech zmíněných zařízeních jsou dinasové kameny vystaveny intenzivnímu tepelnému, mechanickému i chemickému namáhání. Je pochopitelné, že pro spolehlivý a dlouhodobý provoz zařízení je pak podmínkou a je vyžadována vysoká kvalita používaných vyzdívkových materiálů. Snahou bezesporu

všech výrobců dinasů je proto kvalitativní parametry svých výrobků neustále zlepšovat.

Záměrem tohoto příspěvku bylo poskytnout informaci o jednom z výsledků tohoto vývoje. Tímto výsledkem je výroba vysoce hutných dinasových kamenů určených pro provozní podmínky, jaké panují v podlahách a topných stěnách koksovacích komor moderních koksárenských baterií.

Tato výroba je založena na přísném výběru výchozích křemičitých surovin, optimalizaci obvyklých technologických postupů a použití nových pojivových a mineralizačních činidel. Kromě vysoké hutnosti se nový výrobek vyznačuje vysokou chemickou čistotou a dalšími souvisejícími vlastnostmi, jejichž úroveň vesměs výrazně převyšuje obvyklé požadavky na vlastnosti dinasů určeného pro vyzdívkou koksárenských baterií, např. podle normy DIN 1089-1 z r. 1995. Z dosavadních poznatků a provozních zkušeností lze soudit, že hutnější struktura a vyšší tepelné vlastnosti dinasových kamenů by měly být pro uživatele výhodné a tedy žádoucí. Lze pak mít za to, že vyzdění koksárenských baterií vysoce hutným dinasem vyrobeným upravenou technologií přinese jejich provozovatelům efektivnější a spolehlivý provoz těchto agregátů.

Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory projektu „SUPMAT – Podpora pracovníků center pokročilých stavebních materiálů“, registrační číslo projektu CZ.1.07./2.3.00/20.0111. Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky a dále za podpory projektu TAČR TA02010084 Vývoj dinasů s optimalizovanými vlastnostmi s důrazem na odolnost proti korozi.

Literatura

1. Staroň J., Tomšů F.: Žiaruvzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použitie. Bratislava, ALFA, 1992
2. Fröhlichová M., Tatič M.: Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii. Technická univerzita Košice, 2012, ISBN 978-80-553-0906-4
3. Kotouček M., Kovář P., Lang K., Nevřivová L.: Hutný dinas – vlastnosti, výroba a perspektivy. Zborník referátov z medzinárodnej vedeckej konferencie žiaromateriály, pece a tepelné izolácie, Nový Smokovec, 17.-19. 4. 2012
4. Lang K.: Žárovzdorné materiály II, díl II - Hlinito-křemičité materiály. Silikátová společnost ČR, Praha, 2010, ISBN 978-80-02-02244-2
5. Počta J.: Vývoj koksárenství v Ostravsko-karvinském revíru, historické souvislosti. Dostupné z: <http://www.hornicky-klub.info/view.php?navezclanku=koksarenstvi-v-okr-i&cisloclanku=2010070007>
6. Hrubý J. R.: Kronika Koksovny Čs. Armády. Dostupné z: <http://www.archives.cz/zao/resources/karvina/hruby/kronika/uvod.htm>

Summary

Miroslav Kotouček^a, Leopold Vašica^a,
Lenka Nevřivová^b

^a P-D Refractories CZ a.s.,
Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice

^b VUT FAST, Ústav THD,
Veveří 95, 66237 Brno, Czech Republic
e-mail: kotoucek@msslz.cz

Silica – Traditional Refractory for Coke Oven Batteries

The paper introduces a new type of silica bricks, acquaints with technology of production and with achieved properties of silica material.

Material density is one of the determining factors affecting resistance of silica material. Dense material is more resistant against diffusion of aggressive atmosphere elements in furnaces and has increased thermal conductivity and abrasion resistance which are characteristics of the material required especially by coke industry.