www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 63, 4, (2011), 779-785

Wpływ wybranych, ekologicznych paków powęglowych na właściwości wyrobów dolomitowych

Jacek Szczerba[1]*, Ryszard Prorok[1], Czesław Goławski[2], Dominika Madej[1], Edyta Śnieżek[1]

[1] Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2] ArcelorMittal Refractories Sp. z o.o.
*e-mail: jszczerb@agh.edu.pl

Streszczenie

Formowane wyroby dolomitowe na wiązaniu węglowym są materiałami zasadowymi wykorzystującymi lepiszcza organiczne w celu wytworzenia więźby węglowej. Więźba węglowa jest podstawowym elementem spajającym wyrób oraz nadającym mu cechy użytkowe. Do chwili obecnej jednym z najpopularniejszych lepiszczy wykorzystywanych przy produkcji materiałów dolomitowych na wiązaniu węglowym był pak powęglowy. Mimo wielu zalet jakie posiada pak powęglowy, ze względu na jego toksyczność, coraz częściej poszukuje się nowych ekologicznych spoiw, które mogłyby go zastąpić. W pracy tej przedstawiono wpływ dostępnych na rynku europejskim spoiw o obniżonej toksyczności na właściwości materiałów dolomitowych. Ocenie poddano próbki wytwarzanych w warunkach przemysłowych wyrobów dolomitowych o wiązaniu węglowym. Badania wyrobów objęły takie właściwości jak wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, moduł Younga, moduł ścinania, a także badanie termiczne TGA-DTA wraz z EGA dla klinkieru dolomitowego. Badania te wykonywano po różnych operacjach obróbki cieplnej, a mianowicie po ulepszeniu cieplnym i skoksowaniu (T = 1000°C, t = 3 h lub T = 1400°C, t = 0,5 h) lub utlenianiu (T = 1000°C, t = 3 h lub T = 1400°C, t = 0,5 h). Badania wykazały znaczące różnice pomiędzy zachowaniem się poszczególnych spoiw, jak również duży wpływ na właściwości materiałów dolomitowych dodatków takich jak grafit czy siarka. Oprócz tego stwierdzono, że na właściwości mechaniczne wyrobów po obróbce cieplnej najkorzystniejszy wpływ miało spoiwo o najniższej temperaturze mięknięcia.
Słowa kluczowe: materiały ogniotrwałe, spoiwa, paki powęglowe, spoiwa ekologiczne, materiały dolomitowe

EFFECT OF SELECTED ECOLOGICAL COAL-TAR PITCHES ON THE PROPERTIES OF DOLOMITE REFRACTORIES

Formed carbon bonded dolomite bricks are basic refractory materials which use organic binders in order to create carbon bond. The carbon bond is a fundamental element integrating the product, and giving it functional features. Until now, coal tar pitch was one of the most popular binder used in production of the dolomite bricks with the carbon bond. Despite of many advantages of coal tar pitch, but due to its toxicity, it is increasingly frequent search for new binders more safe for health and the environment that could replace it. This work presents effects of ecological binders available on the European market on properties of the dolomite refractory bricks. Industrially produced samples of carbon bonded dolomite refractories were evaluated. Examinations of dolomite clinker included the following properties: crushing strength, bending strength, Young's modulus, modulus elasticity in shear, and also the thermal TGA-DTA test combined with EGA. The measurements were performed on the samples after different operations of thermal treatment that is after hardening and coking (T = 1000°C, t = 3 h or T = 1400°C, t = 0,5 h), or hardening and oxidation (T = 1000°C, t = 3 h or T = 1400°C, t = 0,5 h). Research has shown a significant difference between the behaviour of various binders, and also significant influence of graphite and sulphur additives on the properties of dolomite refractory bricks. Besides, it was found that binder with the lowest softening temperature had the most beneficial effect on mechanical properties of the bricks after hardening.
Keywords: Refractories, Binders, Coal-tar pitch, Ecological binders, Dolomite refractories

1. Wstęp

Dolomitowe materiały ogniotrwałe są jednymi z wielu rodzajów zasadowych materiałów ogniotrwałych obecnie produkowanych. Głównymi składnikami ich są tlenki CaO i MgO. Materiały te dzięki swoim właściwościom znajdują zastosowanie w metalurgii stali, jak również w przemyśle cementowym. Z racji obecności tlenku wapnia i jego podatności na hydratację niemożliwe jest stosowanie wody w procesie produkcyjnym. Z tego też względu przy wytwarzaniu tego typu materiałów jako lepiszcza używa się różnego rodzaju spoiw organicznych.

Do najszerzej stosowanych obecnie przy produkcji materiałów dolomitowych spoiw należą żywice fenolowo-formaldehydowe oraz paki głównie powęglowe. Oba typy lepiszczy mają swoje zalety i wady. Do zalet żywic fenolowo–formaldehydowych należy głównie możliwość zastosowania procesu mieszania w temperaturze otoczenia, natomiast do wad można zaliczyć niski stopień grafityzacji pozostałości węglowej. Z kolei największymi zaletami paków powęglowych jest wysoki stopień grafityzacji pozostałości węglowej po koksowaniu oraz ich niska cena, a wadą jest toksyczność [1, 2]. Paki powęglowe w ciągu ostatniego czasu tracą na znaczeniu z racji obecności w nich szkodli-

wych składników mogących mieć kancerogenny wpływ na człowieka. Z tej też przyczyny zostały one wciągnięte przez Unię Europejską na listę kandydacką do wpisania jako substancje wzbudzające szczególnie duże obawy (SVHC). Sytuacja taka może w przyszłości skutkować ograniczeniem bądź też całkowitym zakazem stosowania tego typu spoiw; w związku z tym obecnie poszukuje się nowych rodzajów lepiszczy mogących w przyszłości zastąpić spoiwa dotychczas stosowane [3, 4].

Nowym spoiwom stawia się więc za cel nie tylko poprawę właściwości technologicznych przez eliminację wad dotychczas stosowanych spoiw, ale także obniżenie toksyczności wobec środowiska i spełnienie norm dotyczących ochrony zdrowia. Cele te starano się osiągnąć różnymi metodami. Buchebner i współpracownicy [5] stworzyli lepiszcze o zbliżonych do paku właściwościach, ale o znacznie niższej zawartości lotnych węglowodorów oraz zwiększonym uzysku węgla. Nowe spoiwo opracowano poprzez próżniową obróbkę paku, dzięki czemu otrzymano żywice węglową o wysokiej lepkości, którą następnie rozpuszczono w rozpuszczalniku organicznym. Podobne spoiwo przedstawił Boenigk wraz ze współpracownikami [1]. W skład tego lepiszcza wchodziły dwa komponenty: proszek koksowalnej żywicy węglowej oraz płynna żywica węglowa. Dzięki temu spoiwo to, obok wysokiego uzysku anizotropowego węgla po koksowaniu, umożliwiało także proces mieszania na zimno, co znacząco poprawia ekonomikę produkcji. Również pod względem toksyczności spoiwo to spełnia standardy ochrony zdrowia [1]. Oprócz spoiw na bazie paku powęglowego stosowane są coraz częściej spoiwa oparte na modyfikowanych żywicach, także fenolowo–formaldehydowych. Spoiwa te składają się zazwyczaj z kombinacji płynnej żywicy fenolowej oraz koksowanego proszku bądź to żywicy węglowej bądź proszku żywicy fenolowej [1, 6].

Tabela 1. Właściwości klinkieru dolomitu użytego do produkcji badanych wyrobów.
Table 1. Properties of burnt dolomite used in production of studied bricks.

Właściwość	Wartość parametru.
Strata prażenia - maks. [%]	0,3
MgO (min.) [%]	36,6
CaO (min.) [%]	58,4
SiO_2 (maks.) [%]	1
Al_2O_3 + Fe_2O_3 (maks.) [%]	3,3
Fe_2O_3 (maks.) [%,]	2,9
Gęstość pozorna (min.) [g/cm^3]	3,06
Porowatość otwarta (maks.) [%]	6,5

Celem poniższej pracy była ocena nowych rodzajów spoiw o obniżonej toksyczności, dostępnych na rynku, w odniesieniu do właściwości mechanicznych materiałów dolomitowych sporządzonych na ich bazie.

2. Materiały i zakres badań

Przedmiotem badań były wyroby dolomitowe z lepiszczami o obniżonej toksyczności, wytworzone w warunkach przemysłowych. Dla porównania przedstawiono także niektóre właściwości wyrobów z przemysłowej produkcji opartych na tradycyjnie stosowanym paku węglowym. Podstawowym składnikiem wyrobów był jednostopniowo spiekany klinkier dolomitowy produkowany na własne potrzeby przez ArcelorMittal Refractories Sp. z o.o. Własności klinkieru dolomitowego użytego w badaniach zestawiono w Tabeli 1.

Jako lepiszcza wyrobów zastosowano dwa z dostępnych na rynku spoiw o obniżonej toksyczności, a mianowi-

Tabela 2. Właściwości spoiw użytych do produkcji próbnych partii wyrobów dolomitowych [1, 7, 8].
Table 2. Properties of binders used in production of studied batches of dolomite bricks [1, 7, 8].

Spoiwo	Carbores P	Carbores T10	Werbablend H90	Werbablend H105	Werbablend H115
Opis	Proszek koksowalnej żywicy węglowej	Płynna koksowalna żywica węglowa	Mieszanina wysokocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych	Mieszanina wysokocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych	Mieszanina wysokocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych
Temperatura zeszklenia [°C]	213	-	-	-	-
Pozostałość po skoksowaniu [%]	85,5	32	-	-	-
Zawartość BaP*) [mg/kg]	300	300	-	-	-
Uziarnienie (<200 μm) [%]	90	-	-	-	-
Lepkość dynamiczna w 20°C [mPas]	-	3200	-	-	-
Zawartość popiołu [%]	-	-	0,3	0,3	0,3
Gęstość (w danej temperaturze) [g/cm^3]	~1,35 (20°C)	-	1,12-1,18 (25°C)	1,12-1,18 (25°C)	1,12-1,18 (25°C)
Temperatura mięknienia [°C]	-	-	90-110	100-110	110-120

*)*BaP- Benzo[a]piren*

Tabela 3. Skład mas wyrobów na spoiwach o obniżonej toksyczności.
Table 3. Composition of masses containing binders with reduced toxicity for dolomite bricks.

Skład	Wyrób nr 1	Wyrób nr 2	Wyrób nr 3	Wyrób nr 4	Wyrób nr 5
Spoiwo	Werba H 105, 50 kg	Werba H 115, 53 kg	Werba H 90, 53 kg	Werba H 105, 53 kg	Carbores T i P10, 52 kg
Dolomit frakcja 0-5 [mm]	~1090 kg	~1090 kg	~1090 kg	~960 kg	~1110 kg
Grafit płatkowy	15 kg	15 kg	15 kg	75 kg	-
Dodatki	Al - 5,5 kg	Al - 5,5 kg	Al - 5,5 kg	Al - 5,5 kg, S - 1,2 kg	-

cie: Werbablend (3 rodzaje: Werbablend H90, H105 i H115) i Carbores (mieszanina Carbores P i T10). Głównymi właściwościami różnicującymi spoiwa Werbablend była ich średnia temperatura mięknięcia zmieniająca się od 90 do 115°C. W przypadku spoiwa Carbores, dwuskładnikowy charakter nie daje możliwości łatwego porównania właściwości tego spoiwa z pozostałymi lepiszczami. Charakterystyczne właściwości tych spoiw zestawiono w Tabeli 2.

Składy mas użytych do wytworzenia próbnych wyrobów dolomitowych zestawiono w Tabeli 3. Wyroby ze spoiwem Werbablend oznaczone zostały numerami 1-4, natomiast wyroby na bazie lepiszczy Carbores numerem 5. Do mas dolomitowych z lepiszczami Werbablend wprowadzono dodatkowo grafit w ilości ok. 1,5 lub 8 %, a także przeciwutleniacz w postaci proszku aluminium. Masa dolomitowa z zawartością 8 % grafitu zawierała także dodatek siarki w ilości ok. 0,1 %. Charakterystykę tych dodatków zestawiono w Tabeli 4.

Z tak przygotowanych mas formowano wyroby na prasach hydraulicznych stosując ciśnienie 150 MPa. Następnie uformowane wyroby poddawano procesowi ulepszania cieplnego w atmosferze redukcyjnej, w piecu tunelowym typu Mendheim. Czas obróbki wyrobów trwał 19 godzin, a maksymalna temperatura wynosiła 300°C.

Z wyrobów po obróbce cieplnej wycięto próbki do badań zgodnie z normą PN-EN 993-5:2001 [11]. W przypadku badania wytrzymałości na ściskanie próbki miały kształt sześcianów o boku 50 ± 0,5 mm. Obróbka termiczna próbek do badań obejmowała koksowanie oraz utlenianie wyrobów w dwóch różnych temperaturach, a mianowicie 1000°C oraz 1400°C, i została wykonana w laboratoryjnym piecu elektrycznym typu Allino 110 zgodnie z normą PN-EN 993-3:2000 [12].

Zakres badań obejmował:

– badanie termiczne TGA-DTA wraz z analizą EGA klinkieru dolomitowego wykonane na aparacie STD 2960 firmy TA Instruments,
– oznaczenie wytrzymałości na ściskanie w temperaturze otoczenia wykonane zgodnie z normą PN-EN 993-5:2001 na prasie hydraulicznej [13],
– oznaczenie wytrzymałości na zginanie w temperaturze otoczenia wykonane zgodnie z PN-EN 993-6:1998 na aparacie Zwick Rolle 150 [14],
– wyznaczenie modułu Younga i sprężystości poprzecznej (ścinania) wykonane na aparacie Materiale Tester type 540 przy częstotliwości 0,5 MH i przy założonej wartości liczby Poissona 0,167 [15].

3. Wyniki i dyskusja

Wyniki badania DTA-TGA wraz z analizą wydzielanych gazów (H_2O, CO_2), dla klinkieru dolomitowego użytego do produkcji badanych wyrobów przedstawiono na Rys. 1.

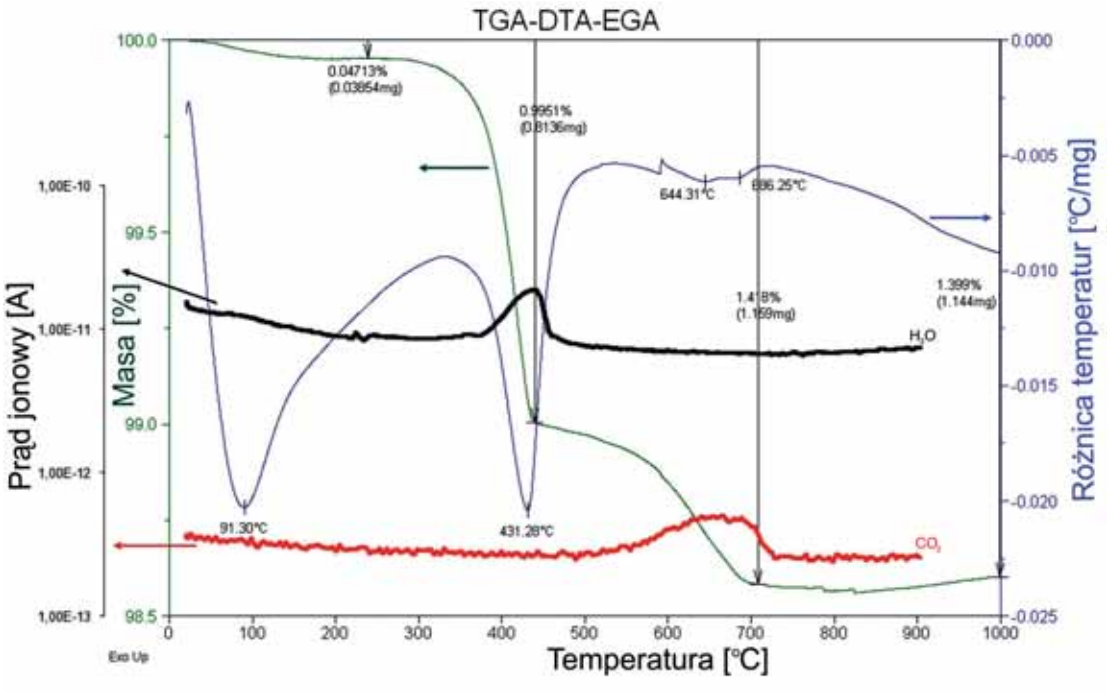
Jak wynika z Rys. 1, na krzywej DTA wyraźne są trzy efekty endotermiczne wiążące się z utratą masy klinkieru. Pierwszy efekt endotermiczny występuje w temperaturze ok. 100°C i wiąże się on z utratą masy rzędu 0,05 %. Efekt ten spowodowany jest najprawdopodobniej obecnością wody, która w postaci wilgoci została zaadsorbowana na powierzchni ziaren klinkieru. Potwierdza to także wykres analizy gazów dla H_2O, gdzie widoczny jest nieznaczny spadek ilości wydzielanej wody do temperatury ok. 100°C. Kolejny wyraźny efekt endotermiczny w temperaturze ok. 450°C może świadczyć o obecności wodorotlenku wapnia, który w temperaturach ok. 450-500°C ulega rozkładowi. Związana z tym utrata masy wyniosła prawie 1 %. Również i w tym przypadku na krzywej EGA dla H_2O wyraźnie widać efekt związany z wydzielaną parą wodną. Ostatni efekt endotermiczny z utratą ok. 0,5 % masy, który występuje w zakresie temperatur od ok. 650 do 700°C, można wiązać z rozkładem węglanów magnezu i wapna. Efekt ten ma swoje odzwierciedlenie na wykresie analizy gazów w postaci zwiększonego wydzielania się dwutlenku węgla.

Podsumowując te badania można stwierdzić, iż użyty klinkier dolomitowy był częściowo zhydratyzowny i zaszedł w nim, w niewielkim stopniu, proces karbonatyzacji.

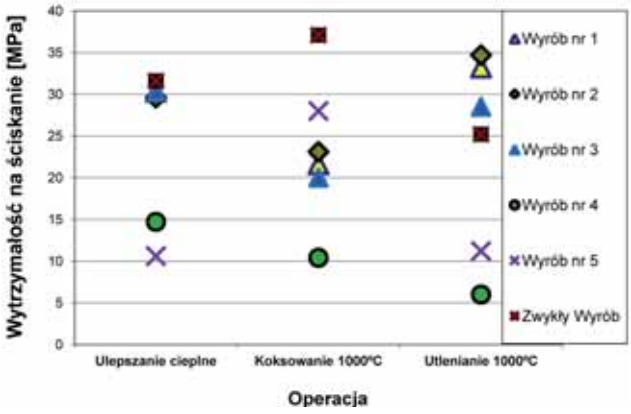
Zmianę wytrzymałości na ściskanie poszczególnych rodzajów wyrobów po różnych operacjach obróbki cieplnej

Tabela 4. Właściwości dodatkowych surowców użytych do produkcji badanych wyrobów [9, 10].
Table 4. Properties of additives used in production of studied dolomite bricks [9, 10].

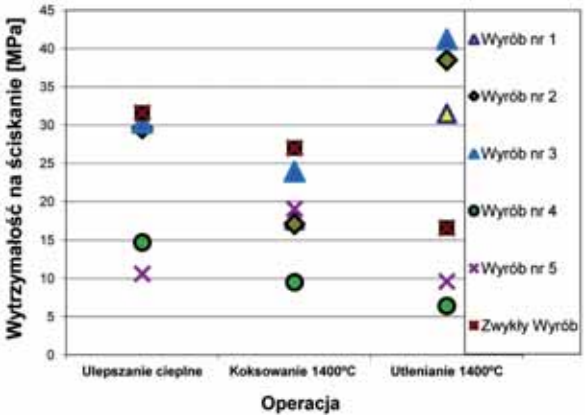
Surowiec	Grafit	Proszek aluminium	Siarka
Czystość [%]	min. 95	99	-
Uziarnienie [mesh/mm]	80 mesh, min. 80 %	0-0,3 mm (nadziarno max. 5 %)	-
Wilgotność (maks.) [%]	maks. 0,5	-	-
Zawartość popiołu [%]	maks. 6	-	-
Temperatura topnienia [°C]	-	-	111-119
Gęstość nasypowa [kg/m^3]	-	-	400-500
Gęstość w 20°C [g/cm^3]	-	-	1,80-2,06



Rys. 1. Termogram TGA-DTA wraz z EGA dla próbki klinkieru dolomitowego.
Fig. 1. TGA-DTA thermogram together with EGA for the sample of dolomite clinker.



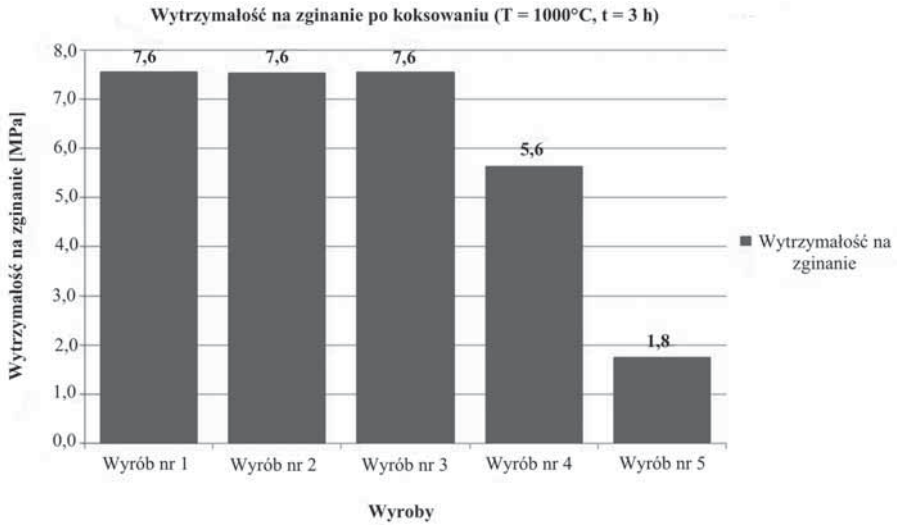
Rys. 2. Zmiany wytrzymałości na ściskanie po ulepszeniu cieplnym oraz kolejnych operacjach obróbki cieplnej w T = 1000°C przez t = 3 h.
Fig. 2. Changes of crushing strength after hardening and subsequent thermal operations at T = 1000°C for t = 3 h.



Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie po ulepszeniu cieplnym oraz kolejnych operacjach obróbki cieplnej w T = 1400°C przez t = 0,5 h.
Fig. 3. Changes of crushing strength after hardening and subsequent thermal operations at T = 1400°C for t = 0,5 h.

przedstawiono na Rys. 2 i 3. Operacjami po jakich badano wyroby było ulepszanie cieplne, skoksowanie (w T = 1000°C przez t = 3 h oraz w T = 1400°C przez t = 0,5 h), a także utlenienie (w T = 1000°C przez t = 3 h oraz w T = 1400°C przez t = 0,5 h). W celu łatwiejszej interpretacji wyniki zostały podane w podziale na temperatury obróbki termicznej próbek do badań.

Po ulepszeniu cieplnym najwyższe wytrzymałości uzyskały wyroby oznaczone numerami 1, 2 i 3, których wytrzymałości na ściskanie były bardzo zbliżone do siebie i wynosiły odpowiednio 30,3, 29,6 i 30,3 MPa. W porównaniu do tych wyników wyroby oznaczone numerami 4 i 5 wypadły bardzo słabo uzyskując wytrzymałości na poziomie odpowiednio 14,7 i 10,6 MPa. Na tym tle wyroby na zwykłym paku węglowym z wytrzymałością 31,6 MPa wypadają na podobnym poziomie, co trzy pierwsze wyroby. Wytrzymałość na ściskanie wyrobów nr 1 i 2 po operacjach koksowania wykazała spadek w stosunku do wytrzymałości po ulepszeniu cieplnym o odpowiednio 8,7 i 6,5 MPa dla koksowania w T = 1000°C oraz o 4 i 6 MPa dla koksowania w T = 1400°C (Rys. 2 i 3). Z kolei po operacjach utleniania wyroby te zwiększyły swoją wytrzymałość w stosunku do wytrzymałości otrzymanych po ulepszeniu cieplnym o odpowiednio 2,9 i 5,1 MPa dla utleniania w T = 1000°C, a dla T = 1400°C o 0,3 i 8,9 MPa (Rys. 2 i 3). Podobne zachowanie wykazały wyroby oznaczone numerem 3, których wytrzymałość na ściskanie wzrosła o 3,9 MPa już po procesie koksowania w temperaturze 1400ºC, w stosunku do wytrzymałości po skoksowaniu w temperaturze 1000°C, i wykazywała dalszy wzrost po procesach utleniania (do 41,2 MPa po utlenianiu w T = 1400°C). W przypadku wyrobów 4 i 5 wytrzymałość kształtowała się na znacznie niższym poziomie, wykazując głównie spadek po kolejnych operacjach obróbki cieplnej. Wytrzymałość tych wyrobów wahała się od-



Rys. 4. Wytrzymałości na zginanie wyrobów po koksowaniu w temperaturze 1000°C przez okres 3 h.
Fig. 4. Bending strength of bricks after coking for 3 h at the temperature of 1000°C.

powiednio dla wyrobów nr 4 od 6,0 MPa po procesie utleniania w T = 1000°C do 14,7 MPa po procesie ulepszenia cieplnego. Z kolei wyroby nr 5 wykazały najwyższą wytrzymałość (28,0 MPa) po procesie koksowania w T = 1000°C, (co zostanie jeszcze omówione w dalszej części artykułu), a najniższą (9,6 MPa) po procesie utleniania w T = 1400°C. W przypadku próbek sporządzonych na zwykłym paku, wytrzymałość na ściskanie do operacji koksowania była wysoka (po koksowaniu w T = 1400°C wyniosła 27,0 MPa), by następnie po operacjach utleniania obniżyć swoją wartość (po utlenianiu w T = 1400°C wyniosła 16,6 MPa).

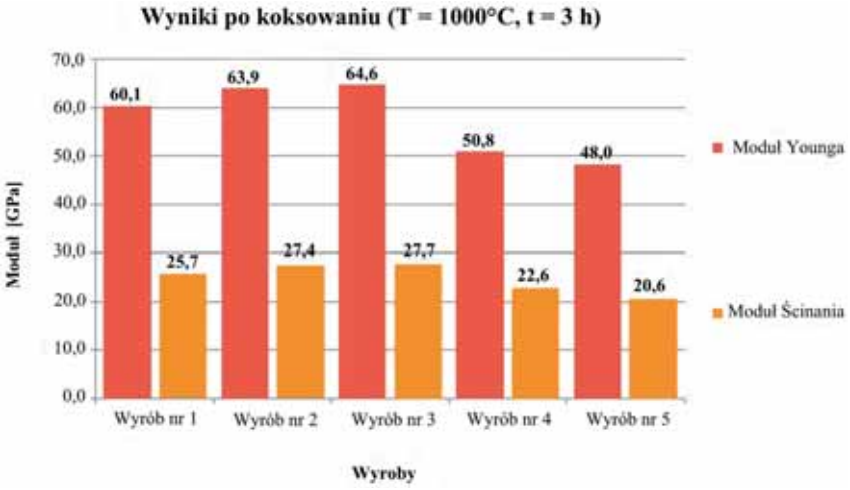
Na tle wyrobów wytworzonych na tradycyjnym paku powęglowym, wyroby wytworzone na nowych rodzajach spoiw wypadły zróżnicowanie. Wyroby 1, 2 i 3 nie wykazały znaczącego pogorszenia wytrzymałości na ściskanie w stosunku do wyrobów na zwykłym paku powęglowym, a w przypadku rezultatów uzyskanych po operacjach utleniania ich wytrzymałość na ściskanie była nawet wyższa. Z kolei wytrzymałość na ściskanie próbek wyrobów nr 4 i 5 w znacznym stopniu odbiegała od wyrobów na tradycyjnym paku; jedynie po operacji koksowania wyroby oznaczone numerem 5 wykazały większą wytrzymałość. Taki obraz wyników związany jest najprawdopodobniej ze składem badanych wyrobów. Wyroby nr 4 pomimo identycznego spoiwa jak w przypadku wyrobów oznaczonych nr 1 wykazały niską wytrzymałość. Najprawdopodobniej jest to skutek wysokiej zawartości grafitu, który utrudnia zazwyczaj proces formowania wyrobów, a także być może obecnością siarki, która może wpływać na więźbę węglową wyrobu. Z kolei w przypadku wyrobów nr 5 można wnioskować o nieprawidłowym wykształceniu się więźby węglowej po skoksowaniu spoiwa. Jedynie po operacji koksowania w temperaturze 1400°C wyroby te wykazały większą wytrzymałość (najwyższą spośród badanych wyrobów), co będzie jeszcze omówione w dalszej części artykułu).

Wytrzymałości na zginanie, wyrobów po koksowaniu w temperaturze 1000°C przez okres 3 h przedstawiono na Rys. 3.

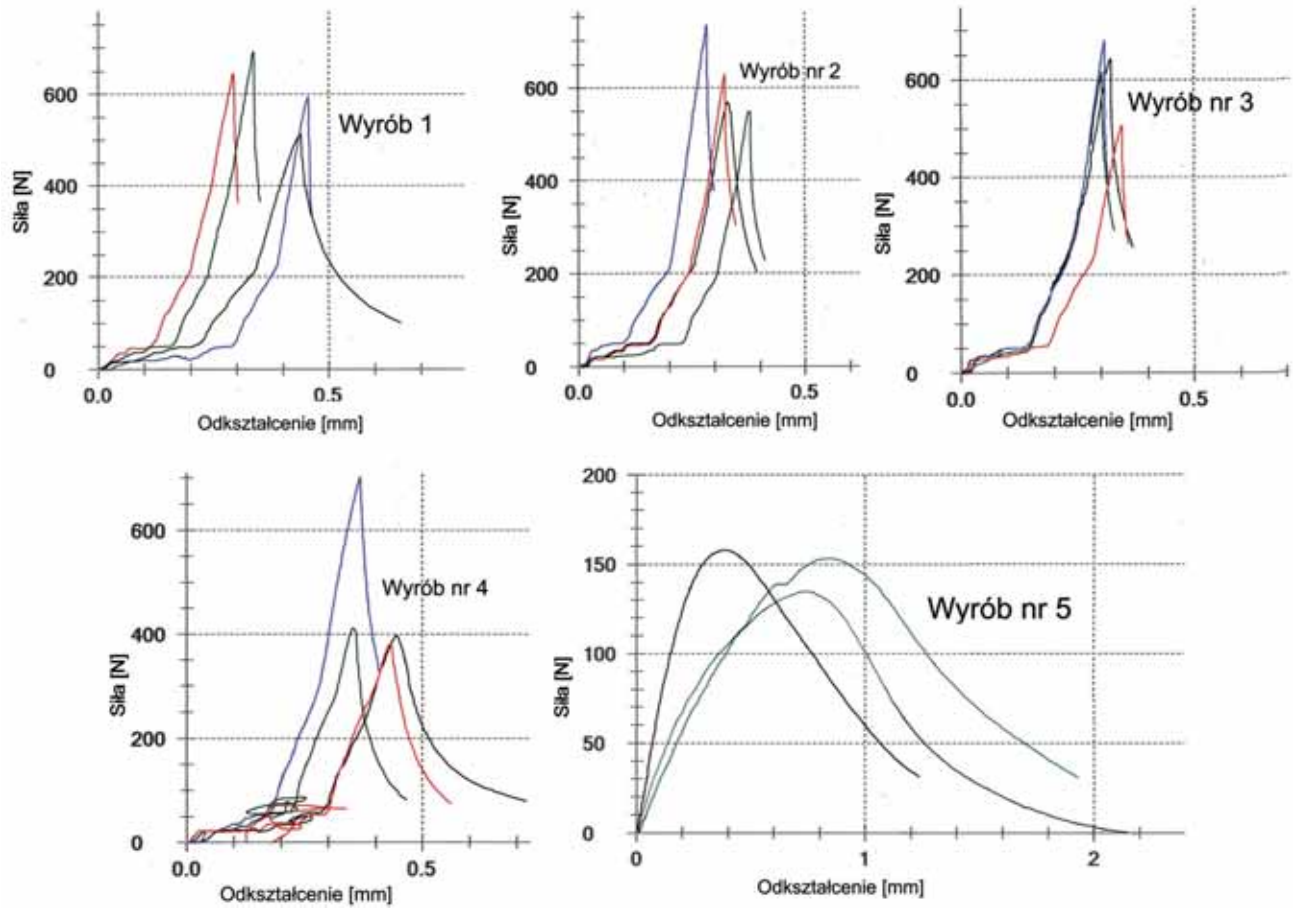
Wytrzymałości na zginanie (Rys. 4) i ściskanie (Rys. 2 i 3) w przypadku wyrobów oznaczonych numerami 1-4 wykazuje dobrą współzależność; jedynie w przypadku próby 5 wyniki te są całkowicie różne. W przypadku wyrobów oznaczonych numerem 5 taką sytuację spowodowała najprawdopodobniej plastyczność, jaką wykazywało spoiwo po skoksowaniu w temperaturze 1000°C, czego nie zaobserwowano w przypadku pozostałych wyrobów, które wykazywały typowe dla materiałów ceramicznych kruche pękanie. Plastyczne pękanie wyrobów oznaczonych numerem 5 oraz mechanizm pękania pozostałych próbek ilustruje Rys. 6, przedstawiający przebieg krzywych zginania poszczególnych próbek wyrobów badanych.

Wyniki badań modułów Younga i ścinania (sprężystości poprzecznej) poszczególnych wyrobów (Rys. 5) pozostają w zgodzie z wynikami uzyskanymi przy badaniach wytrzymałości na zginanie. Wyroby 1-3 wykazały najwyższe wartości modułu Younga i sztywności poprzecznej w porównaniu do dwóch kolejnych wyrobów o numerach 4 i 5, przy czym wyrób nr 3 posiadał najwyższą wartość modułu Younga i sztywności spośród nich. Podobnie jak wyniki wytrzymałości na zginanie rezultaty badań modułów Younga i sprężystości poprzecznej dobrze korelują z wynikami wytrzymałości na ściskanie (poza wynikami wytrzymałości na ściskanie po koksowaniu w T = 1000°C dla wyrobu nr 5).

W oparciu o przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że na właściwości mechaniczne wyrobów dolomitowych bardzo duży wpływ wywiera spoiwo, jak również jego zachowanie się w czasie ogrzewania. Najlepsze właściwości osiągnęły wyroby na spoiwie o najniższej temperaturze mięknięcia. Oprócz tego na wyroby dolomitowe mają wpływ dodatki takie jak grafit oraz siarka. Świadczą o tym wyniki uzyskane przez wyroby nr 1 (bez dodatku siarki) i 4 (z dodatkiem siarki i zwiększona zawartością grafitu), które pomimo tego samego rodzaju spoiwa różniły się diametralnie. W tym wypadku, siarka pomimo teoretycznego zwiększania ilości pozostałości węglowej, prawdopodobnie negatywnie wypłynęła na więźbę węglową oraz wytrzymałość mecha-



Rys. 5. Moduł Younga i ścinania wyrobów po koksowaniu w temperaturze 1000°C przez okres 3 h.
Fig. 5. Young modulus, modulus elasticity in shear, bricks after coking in temperature 1000°C for 3 h.



Rys. 6. Przebieg zginania wyrobów po koksowaniu w temperaturze 1000°C przez 3 h.
Fig. 6. Course of bending bricks after coking for 3 h at the temperature of 1000°C.

niczną wyrobu. Grafit z kolei mógł spowodować trudności podczas formowania kształtek ogniotrwałych.

4. Wnioski

W oparciu o przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że:

- spoiwa Werbablend nie obniżyły właściwości mechanicznych wyrobów dolomitowych w stosunku do wyrobów na tradycyjnym paku powęglowym,
- spośród zbadanych spoiw najkorzystniejsze właściwości z punktu widzenia badanych materiałów dolomitowych wykazało lepiszcze Werbablend H 90 o najniższej średniej temperaturze mięknięcia,
- najmniej korzystny wpływ na właściwości mechaniczne wyrobów dolomitowych w stosunku do wyrobów na tradycyjnym paku powęglowym wykazało spoiwo Carbores P i T10,
- dodatek siarki nie poprawił znacząco właściwości wyrobów na bazie spoiwa Werbablend H 105.

Podziękowania

Praca wspierana finansowo ze środków statutowych nr 11.11.160.603.

Literatura

[1] Boenigk W., Jacob Ch., Schnitzler D., Stiegert J., Aneziris Ch. G., Borzov D., Ulbricht J.: „MgO-C-Bricks produced in cold-mixing process using a graphitic binder system", Conf. Proc. of the 47th Inter. Col. on Ref., Aachen, (2004), 46-51.
[2] Hampel M., Aneziris C.G.: „Carbon-bonded refractories – Characterisation of interaction between binder and graphite", Proc. of the 49th Inter. Col. on Ref., Düsseldorf, (2006), 21-25.
[3] www.reach.gov.pl.
[4] www.echa.europa.eu.
[5] Buchebner G., Sampayo L., Blondot P., Peruzzi S., Boulanger P.: „Ankersyn – a new generation of carbon – bonded magnesia carbon bricks", Ref. and Industrial Ceram., 46, 4, (2005), 291-294.
[6] Aneziris C. G. Borzov D. Ulbricht D. Suren J. Dern H.: „Low emission binders based on phenolic resin with carbo-resin additions for improved MgO-C refractories", Key En. Mat., 264 – 268, (2004), 1767-1770.
[7] Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej, Werbablend, Werba-Chem Gmbh, 03.11.2009 r.
[8] Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej, Carbores P, Rütgers Chemicals, 28.10.2005 r.
[9] Wymagania jakościowe dla surowców na wydziale PO2/D, dokument zakładowy ArcelorMittal Refractories Sp. z o.o.
[10] Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej, Siarka, POCH S.A., 01.06.2008 r.
[11] PN-EN 993-5:2001
[12] PN-EN 993-3:2000
[13] PN-EN 993-5:2001
[14] PN-EN 993-6:1998
[15] ASTM C 885-87

♦

Otrzymano 20 października 2011, zaakceptowano 17 listopada 2011