



# Krzemionkowe wyroby ogniotrwałe stosowane do budowy pieców koksowniczych

Silica refractory materials used in the construction of coke ovens

Magdalena WINKLER



## W KILKU SŁOWACH

Efektywność baterii koksowniczej, poza czynnikami technologicznymi, zależy od właściwego doboru i zabudowy materiałów ogniotrwałych w jej maszywie ceramicznym. Głównym materiałem stosowanym do budowy maszywu ceramicznego są krzemionkowe wyroby ogniotrwałe. W artykule opisano właściwości krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych wraz z charakterystyką ich podstawowych parametrów jakościowych. W oparciu o wyniki badań, przedstawiono jakość wyrobów krzemionkowych stosowanych do budowy baterii koksowniczych w Polsce w latach 2001 – 2010.



## SUMMARY

Apart from technological factors, the efficiency of a coke oven battery depends on the appropriate selection and installation of refractory materials within the ceramic brickwork. The main materials used in the ceramic brickwork construction are silica refractory products. The following article presents the properties of silica refractory products as well as a characteristic of their basic quality parameters. Research results have been used to describe the quality of silica products utilised in the construction of coke oven batteries in Poland in the years 2001–2010.

**T**rwłość, warunki eksploatacji oraz efektywność produkcji baterii koksowniczej zależą w dużej mierze od właściwego doboru materiałów konstrukcyjnych, w tym szczególnie materiałów ogniotrwałych. Współcześnie produkowane materiały ogniotrwałe, przeznaczone do zabudowy w maszywie ceramicznym baterii koksowniczej powinny nie tylko charakteryzować się bardzo dobrymi właściwościami termomechanicznymi ale dodatkowo muszą zapewnić szczelność obmurzy.

Do końca XIX wieku jedynym materiałem ceramicznym stosowanym do budowy pieców koksowniczych był szamot. Jego właściwości fizykochemiczne były jednak niewystarczające, przy stale wzrastających wymaganiach w stosunku do wielkości jednostkowej produkcji koksu z komory. Obecnie głównymi komponentami

stosowanym do budowy maszywu ceramicznego baterii koksowniczej są krzemionkowe wyroby ogniotrwałe, z których budowane są trzony, ściany grzewcze komór i częściowo też regeneratory. Parametry jakościowe wyrobów ogniotrwałych uzależnione są od wielu czynników, w tym głównie od zastosowanego surowca i technologii ich wypalania. Do głównych parametrów jakościowych krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych, decydujących o ich zastosowaniu do budowy maszywu ceramicznego baterii koksowniczej zalicza się: porowatość otwartą, gęstość rzeczywistą, wytrzymałość na ściskanie, ogniotrwałość pod obciążeniem, skład chemiczny i mineralny oraz rozszerzalność lub skurczliwość cieplną liniową.

Institut Chemicznej Przeróbki Węgla od ponad 50 lat prowadzi badania i odbiory materiałów ogniotrwałych przeznaczonych do budowy i remontów pieców koksowniczych. W tym okresie przebadano ponad 6000 próbek, z czego ok. 2500 stanowiły próbki krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych. Celem badań jest sprawdzenie zgodności parametrów fizykochemicznych ocenianych materiałów z wymaganiami projektu. Wyniki tych badań są nie tylko podstawą procedury dopuszczenia badanych materiałów do zabudowy w nowobudowanych bateriach, ale także podstawą sporządzenia szczegółowego harmonogramu rozgrzewania i ustalenia maksymalnych, dopuszczalnych temperatur eksploatacji baterii koksowniczej.

## Mineralogiczny skład krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych

Krzemionkowe materiały ogniotrwałe produkowane są z kwarcytów, w których zawar-



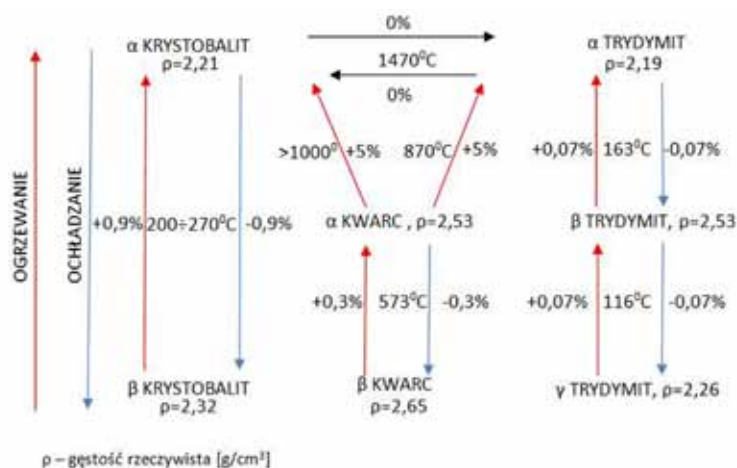
tość tlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ) mieści się w granicach  $95 \div 97$  %. Pozostałymi składnikami są: tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,5 \div 2,5$  %), tlenek żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0,5 \div 2$  %), tlenek wapnia  $\text{CaO}$  ( $0,2 \div 1,0$  %) [1]. Oprócz nich występują jeszcze śladowe ilości tlenków: tytanu, magnezu, sodu, potasu. Wszystkie tlenki, za wyjątkiem tlenku wapnia, zawarte są w kwarcytach i wraz z nimi wchodzi do wyrobów krzemionkowych. Tlenek wapnia wprowadzany jest jako dodatkowy składnik mas z których produkowane są wyroby krzemionkowe. Spełnia on zarówno rolę katalizatora jak i lepszca w gotowych wyrobach krzemionkowych.

Zawartość krzemionki w kwarcytach odgrywa ogromną rolę w procesach fizykochemicznych zachodzących w trakcie produkcji wyrobów krzemionkowych.

Tlenek krzemu występuje w trzech odmianach krystalicznych: kwarc, krystobalit, trydymit oraz jako krzemionka bezpostaciowa tzw. szkło kwarcowe. Każda z tych postaci ma odmiany alotropowe (kwarc i krystobalit występują w dwóch odmianach –  $\alpha$ ,  $\beta$ , trydymit w trzech –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), które pod wpływem temperatury przechodzą jedna w drugą. Wyroby krzemionkowe w stanie niewypalonym zawierają pod względem mineralogicznym wyłącznie  $\beta$ -kwarc. Podczas wypalania wyrobów,  $\beta$ -kwarc powinien przejść w  $\alpha$ -kwarc,  $\alpha$ -krystobalit,  $\alpha$ -trydymit. W praktyce, w zakresie trwałości trydymitu, tworzy się najpierw metatrwała odmiana krystobalitu, który dopiero po dłuższym ogrzewaniu w granicach temperatur  $870 \div 1470^\circ\text{C}$  lub pod wpływem odpowiednich katalizatorów przechodzi w trydymit. W temperaturze powyżej  $1470^\circ\text{C}$  trydymit przemienia się w sposób nieodwracalny w krystobalit. Przemiana  $\beta$ -kwarc w  $\alpha$ -kwarc jest przemianą odwracalną i przebiega bardzo szybko w temperaturze  $573^\circ\text{C}$ . Przy wzroście temperatury przemianie tej towarzyszy rozszerzalność materiału, a przy jej spadku – skurczliwość. Przemiana  $\alpha$ -kwarcu w metatrwały krystobalit przebiega proporcjonalnie do wzrostu temperatury. Bardzo wolno przebiega natomiast przemiana metatrwałego krystobalitu w  $\alpha$ -trydymit. Przemiana  $\alpha$ -trydymitu w  $\alpha$ -krystobalit, odbywa się znacznie szybciej, co przypisać należy działaniu wysokiej temperatury. Podczas ogrzewania, przemianie

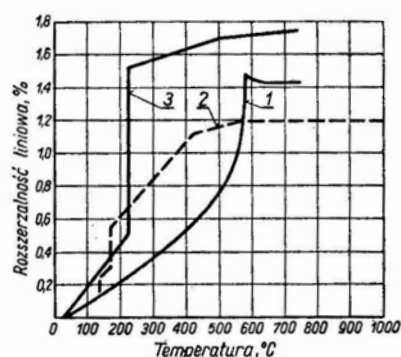
kwarcu towarzyszą: rozszerzalność liniowa, zmiana gęstości rzeczywistej, przegrupowanie sieci przestrzennej oraz odpowiednie efekty cieplne [2]. Prędkość tych przemian zależy między innymi od: wielkości ziaren surowca, temperatury, aktywności katalizatorów nazywanych mineralizatorami.

Przebieg polimorficznych przemian krzemionki podczas ogrzewania i ochładzania wyrobu prezentuje rysunek 1 [3].



Hys. 1. Polimorficzne przemiany krzemionki

Na wykresie strzałkami zaznaczono, kierunki przemian, zakresy temperatur przy których jedna odmiana przechodzi w drugą, gęstości rzeczywiste poszczególnych odmian krzemionki oraz zmiany objętości towarzyszące poszczególnym przemianom. Z wykresu wynika, że najtrwalszą formą krzemionki jest trydymit. Ze względu na jego małe zmiany objętości podczas przemian krystalicznych, trydymit wyróżnia się najmniejszym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Natomiast przemiany, w obrębie modyfikacji alotropowych krystobalitu i kwarcu, przebiegają gwałtownie, powodując wzrost liniowej cieplnej rozszerzalności.



Hys. 2. Krzywe rozszerzalności cieplnej liniowej odmian krzemionki podczas ich ogrzewania 1 – kwarc, 2 – trydymit, 3 krystobalit



Na rysunku 2 [4] przedstawiono krzywe rozszerzalności cieplnej liniowej poszczególnych odmian krzemionki, które występują podczas ich ogrzewania. Najniższą rozszerzalnością cieplną liniową cechuje się trydymit, natomiast najwyższą krystobalit.

Podczas produkcji wyrobów krzemionkowych, dla ograniczenia ich zmian objętości w przewidywanych temperaturach pracy, należy dążyć do maksymalnego przekształcenia odmian alotropowych krzemionki w trydymit, czyli do uzyskania wysokiego wskaźnika trydymizacji wyrobów.

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że w wypalonych wyrobach krzemionkowych pozostaje zawsze nieprzemieniony  $\beta$ -kwarc, który jest określany jako kwarc resztkowy (RQ). Jak pokazały liczne badania, to właśnie jego ilość w głównej mierze, nawet przy dostatecznej zawartości trydymitu, decyduje o jakości materiału krzemionkowego. Nadmierna jego ilość, będąca głównie wynikiem niedostatecznego wypalenia wyrobów, jak również specyficznych cech surowca zastosowanego do wytwarzania materiałów krzemionkowych, prowadzi do wysokiej rozszerzalności cieplnej liniowej, natomiast zbyt mała do tzw. „ekspansji negatywnej”. Zarówno jeden, jak i drugi przypadek powoduje zbyt wczesne spękania ścian grzewczych pieców koksowniczych. Znaczący temat [5] oraz normy jakościowe [6] kierują się w tym przypadku typem surowca użytego do produkcji materiałów ogniotrwałych. Dla typowych surowców drobnokrystalicznych, wartość kwarcu resztkowego, przy zrównoważonym stosunku trydymit/krystobalit, winna wahać się w granicach 1-2 %, zaś dla grubokrystalicznych nie powinna przekraczać 6 %. Wyższa dopuszczalna zawartość kwarcu resztkowego w wyrobach z surowców grubokrystalicznych wynika z szybkości przemian polimorficznych. W materiałach wykonanych z tego surowca, podczas procesu wypalania, przemiany polimorficzne zachodzą znacznie wolniej i skutkują znacznie mniejszymi zmianami objętościowymi podczas ich eksploatacji w zmiennych warunkach temperaturowych (rozszerzalność cieplna liniowa).

Według badań IChPW, dobrze wypalone krzemionkowe wyroby ogniotrwałe wykonane z kwarcytów grubokrystalicznych powinny cha-

rakteryzować się następującym składem mineralogicznym:

- Trydymit ~ 50 %
- Krystobalit ~ 20 ÷ 40 %
- Faza amorficzna do 20 %
- Kwarc resztkowy do 6 %.

### **Charakterystyka parametrów jakościowych krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych stosowanych do budowy pieców koksowniczych**

Przydatność technologiczna krzemionkowych materiałów ogniotrwałych uzależniona jest od ich parametrów jakościowych. Do podstawowych wskaźników jakościowych wyrobów krzemionkowych przeznaczonych do budowy masywu ceramicznego baterii koksowniczej zalicza się:

- Porowatość otwarta - określa stosunek objętości por otwartych do całkowitej objętości próbki. Parametr ten ma wpływ na: oddziaływanie chemiczne, przewodnictwo cieplne, wytrzymałość na ściskanie. Im mniejsza porowatość wyrobu tym lepsza jest jego wytrzymałość mechaniczna oraz szczelność obmuzy masywu dla przenoszonego ciepła.
- Gęstość rzeczywista - określa stopień trydymizacji krzemionki w gotowych wyrobach. Kontrolę przemian polimorficznych można sprawdzić, przez pomiar gęstości rzeczywistej. Gęstość wyrobu jest tym mniejsza, im mniejsza jest w nim zawartość nieprzemienionego kwarcu resztkowego, który charakteryzuje się znacznie wyższą gęstością niż trydymit i krystobalit (patrz rys. 1).
- Wytrzymałość na ściskanie - wyraża maksymalne obciążenie wywierane na próbkę w określonych warunkach na jednostkę powierzchni w temperaturze otoczenia, który wyrób wytrzymuje bez zniszczenia [7]. Parametr ten świadczy bezpośrednio o spoiwości i zwartości wyrobów ogniotrwałych. Dobra wytrzymałość mechaniczna ułatwia zachowanie kształtów wyrobów, zapobiega ich spękanom.
- Ogniotrwałość pod obciążeniem - jest wyznacznikiem odporności wyrobu na oddziaływanie cieplne. Decyduje o maksymalnej temperaturze, przy której materiał nie wykazuje



trwałego odkształcenia. Ogniotrwałość pod obciążeniem oznacza się temperaturami:  $T_{0,6}$  (temperatura początku mięknięcia, w której próbka zostaje zgnieciona o 0,6 % początkowej wielkości) oraz  $T_4$  (temperatura, w której próbka zostaje zgnieciona o 4 % początkowej wielkości) [8].

- Skład chemiczny - oznaczane są zawartości głównych składników wyrobów: tlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ) oraz ich zanieczyszczenia: tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tlenek żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tlenek wapnia ( $\text{CaO}$ ). Zanieczyszczenia naturalne ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz dodawane w cyklu produkcyjnym ( $\text{CaO}$ ) mają istotny wpływ na jakość wyrobu.

→ Tlenek krzemu wpływa na właściwości ogniotrwałe wyrobów krzemionkowych.

→ Tlenek glinu decyduje o wartości ogniotrwałości pod obciążeniem. Im wyższa jest zawartość tlenku glinu w wyrobach tym mniejsza jest jego ogniotrwałość pod obciążeniem. Duża zawartość tlenku glinu (> 1,5 %) w surowcu wstrzymuje przemiany fazowe podczas wypalania wyrobu [9].

→ Tlenek żelaza zalicza się do mineralizatorów, które polepszają właściwości parametrów jakościowych (gęstość rzeczywista, porowatość czy wytrzymałość na ściskanie), jednak jego zawartość w wyrobach nie powinna przekraczać 1,5 %. W gotowym wyrobie składnik ten może być rozdzielony w sposób jednorodny lub skoncentrowany w postaci skupisk, które tworzą tzw. wytopy. Zawartość tlenku żelaza nadaje całą gamę kolorów wyrobom krzemionkowym.

Pełna analiza chemiczna obejmuje również oznaczanie zawartości pozostałych zanieczyszczeń: tlenku magnezu ( $\text{MgO}$ ), tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), tlenku sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), tlenku potasu ( $\text{K}_2\text{O}$ ), których sumaryczna ilość w gotowym wyrobie nie przekracza 2 %

- Skład mineralogiczny - zawartość: kwarcu resztkowego, trydymitu, krystobalitu, fazy amorficznej. W praktyce produkcyjnej określa się głównie zawartość kwarcu resztkowego, który świadczy o stopniu przemian polimorficznych. Wysoka zawartość kwarcu resztkowego powoduje wzrost gęstości rzeczywistej oraz rozszerzalności cieplnej liniowej wyrobu.

- Rozszerzalność lub skurczliwość cieplna liniowa - określa procent rozszerzalności liniowej podczas ogrzewania próbki do określonej temperatury. Jest parametrem uzależnionym od zawartości kwarcu resztkowego.

- Wartości parametrów jakościowych wyrobów krzemionkowych są zróżnicowane i zależą od: rodzaju, gatunku wyrobu oraz miejsca ich zabudowy w masywie ceramicznym baterii koksowniczej.

Wymagania jakościowe krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych przeznaczonych do budowy baterii koksowniczych zostały znormalizowane. W tabeli 1 przedstawiono wymagania normy polskiej: BN-77/6766-12 „Materiały ogniotrwałe. Wyroby krzemionkowe” [10] oraz normy niemieckiej: DIN 1089-1:1995 „Feuerfeste Werkstoffe für Koksöfen. Teil 1: Silikasteine Anforderungen und Prüfung”.

- Norma BN-77/6766-12 została wycofana z katalogu polskich norm, jednak nadal może być stosowana przy ocenie badanych krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych.
- W obu normach wymagania jakościowe zróżnicowane są według gatunku wyrobu oraz określone zostały miejsca jego zabudowy, a mianowicie:
- SK 13/ KS ściany pieców koksowniczych oraz kształtki na posadzkę pieców koksowniczych;
- SK 11/KD ściany pieców koksowniczych;
- SK 10/KN regeneratory, trzony, stropy baterii koksowniczych.

Intensyfikacja procesu koksowania zmusza producentów krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych do nowych rozwiązań technologicznych, w celu produkcji wyrobów o podwyższonych właściwościach fizykochemicznych i cieplnych. W projektach nowobudowanych baterii koksowniczych, dla wszystkich produkowanych gatunków ujednociono wymagania jakościowe dla parametrów:

- Porowatość otwarta, poniżej 22 %.
- Gęstość rzeczywista, poniżej  $2,35 \text{ g/cm}^3$ .
- Wytrzymałość na ściskanie, powyżej 35 MPa.
- Ogniotrwałość pod obciążeniem powyżej,  $T_{0,6}$  powyżej  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Skład chemiczny:
- zawartość  $\text{SiO}_2$ , powyżej 94,5 %,
- zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poniżej 1,5 %,





Parametr			BN-77/6766-12			DIN 1089-1:1995		
			SK 13	SK 11	SK 10	KN	KD	KS
Skład chemiczny	Zawartość SiO <sub>2</sub>	%	≥ 94,0	≥ 94,0	≥ 93,0	≥ 94,0	≥ 95,0	
	Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	-	-	-	≤ 2,0	≤ 1,5	
	Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	-	-	-	≤ 1,0	≤ 1,0	
Porowatość otwarta		%	≤ 21,0	≤ 22,0	≤ 26,0	≤ 24,5	≤ 22,0	
Gęstość rzeczywista		g/cm <sup>3</sup>	≤ 2,350	≤ 2,360	≤ 2,360	-	-	
Ogniotrwałość pod obciążaniem, T <sub>0,6</sub>		°C	≥ 1650	≥ 1620	≥ 1610	≥ 1640	≥ 1650	
Wytrzymałość na ściskanie		MPa	≥ 35	≥ 30	≥ 25	≥ 28	≥ 35	≥ 45
Rozszerzalność wtórna liniowa 1450 °C/2h		%	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,8	-	-	-
Zawartość kwarcu resztkowego	Typ surowca A	%	-			≤ 6,0		
	Typ surowca B	%	-			≤ 1,5		

Tabela 1. Wymagania jakościowe krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych

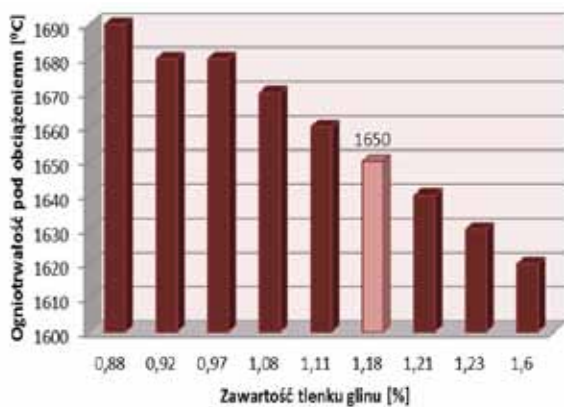
• zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poniżej 1,5 %, oraz rozszerzono wymagania o parametry, które mają istotne znaczenie dla wyrobów do produkcji których stosowane są kwarcyty grubokrystaliczne, a mianowicie:

- Zawartość kwarcu resztkowego, poniżej 6,0 %.
- Rozszerzalność lub skurczliwość cieplna liniowa w temperaturze 1400 °C do 1,4 %.

Potwierdzeniem słuszności ujednoczenia wymagań jakościowych dla krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych są wyniki badań, które przedstawiono na rysunkach: 3, 4, 5.

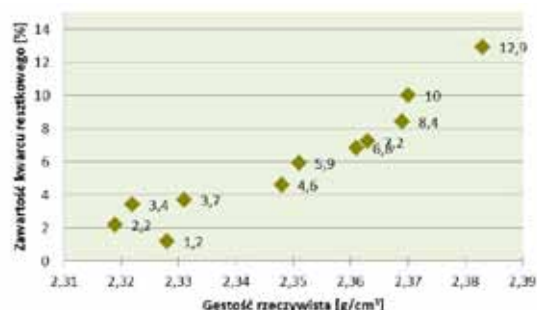
W badaniach stwierdzono m.in., że:

- 1) Najwyższą wartość ogniotrwałości pod obciążeniem (T<sub>0,6</sub> > 1650 °C) uzyskuje się przy zawartości tlenku glinu do 1,2 %. Dla próbek, w których zawartość tlenku glinu oznaczono powyżej 1,5 % zaobserwowano spadek wartości ogniotrwałości pod obciążeniem (rys. 3).



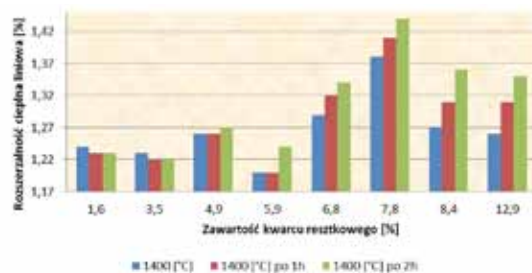
Rys. 3 Zależność ogniotrwałości pod obciążeniem od zawartości tlenku glinu

- 2) Progową zawartość kwarcu resztkowego 6%, potwierdzają wyniki badań gęstości rzeczywistej i rozszerzalności cieplnej liniowej. Rysunek 4 obrazuje, że gęstości rzeczywiste poniżej 2,35 g/cm<sup>3</sup> są możliwe do osiągnięcia, tylko dla wyrobów o zawartości kwarcu resztkowego nie większej niż 6,0 %.



Rys. 4 Zależność gęstości rzeczywistej od zawartości kwarcu resztkowego

Podobne zjawiska zachodzą podczas oznaczania rozszerzalności cieplnej liniowej (rys. 5).



Rys. 5 Rozszerzalność cieplna liniowa w temperaturze 1400 °C w zależności od zawartości kwarcu resztkowego



Wyroby krzemionkowe o zawartości kwarcu resztkowego poniżej 6 % wykazują niższą rozszerzalność cieplną liniową zarówno w temperaturze 1400 °C jak i w czasie przetrzymywania próbki w tej temperaturze przez jedną i dwie godziny, gdzie praktycznie ten parametr nie ulega zmianie. W przypadku wyrobów o zawartości kwarcu resztkowego powyżej 6 % następuje dalsze znaczne rozszerzanie badanych próbek, stąd wprowadzone ograniczenie zawartości kwarcu resztkowego do 6 % jest uzasadnione.

### Jakość wyrobów krzemionkowych stosowanych do budowy baterii koksowniczych w kraju w latach 2001 – 2010

W latach 2001 – 2010 w Laboratorium Materiałów Ogniotrwałych (od roku 2011 Laboratorium Technologii Koksowniczych) IChPW przeprowadzono badania wszystkich wyrobów ogniotrwałych przeznaczonych dla budowy lub remontów pracujących w Polsce baterii koksowniczych. Przebadano ok. 1000 próbek krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych przeznaczonych do budowy 8 baterii koksowniczych i remontów bieżących pracujących baterii. Do produkcji wszystkich badanych materiałów krzemionkowych stosowano kwarcyty grubokrystaliczne. Producentami tych wyrobów były zakłady materiałów ogniotrwałych: Polski, Rosji i Ukrainy.

Największym dostawcą wyrobów krzemionkowych był producent rosyjski (6 baterii koksowniczych). Wyroby produkcji ukraińskiej stosowano do budowy jednej baterii i do remontów bieżących pracujących baterii. Wyroby produkcji polskiej zastosowano do budowy jednej baterii koksowniczej.

Zakres badań obejmował parametry jakościowe określone przez projektantów baterii tj. porowatość otwarta, gęstość rzeczywista, wytrzymałość na ściskanie, ogniotrwałość pod obciążeniem, skład chemiczny (zawartość  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), zawartość kwarcu resztkowego, rozszerzalność lub skurczliwość cieplną liniową.

Badania parametrów jakościowych wykonano zgodnie z obowiązującymi standardami polskich, europejskich, międzynarodowych norm oraz Procedurami Technicznymi opracowanymi w Laboratorium. Badania dwóch parametrów tj. zawartość kwarcu resztkowego oraz rozszerzalność lub skurczliwość cieplną liniową, wykonywane były w Laboratorium Badań Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział w Gliwicach.

W tabeli 2 przedstawiono zakresy i wartości średnie wszystkich przebadanych wyrobów krzemionkowych, z podziałem na ich producentów oraz skrajne wymagania projektowe nowo budowanych baterii koksowniczych.

#### Literatura

- [1] Szpilewicz A.: Budowa koksowni, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1965.
- [2] Praca zbiorowa: Poradnik ceramiczny, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1963.
- [3] Lepere K.E, Overkott E., Becjmann R., Escher L.: Requirements with respect to Silica as Building material for the next coke oven generation, Cokemaking International, 1992, nr 1, s. 28 – 32.
- [4] Tokarski Z.: Materiały ogniotrwałe, Wydawnictwo Górniczo – Hutnicze, Katowice 1962.
- [5] F.Brunk: „Silica Bricks for Modern Coke Oven Batteries”, Cokemaking International, 2000, Nr 2, s.37-40.
- [6] DIN 1089: Feuerfeste Werkstoffe für Koksöfen. Teil 1: Silikasteine Anforderungen und Prüfung, Luty 1995.
- [7] PN-EN 993-5: Materiały ogniotrwałe. Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie, PKN 2001.
- [8] PN-H-04178: Materiały ogniotrwałe. Oznaczenie ogniotrwałości pod obciążeniem, PKN 1969.
- [9] Strelov K.K, Kaszczeev I.D.: Teoreticheskie osnovy technologii ognepornych materialow. Wydawnictwo Metallurgija, Moskwa 1996.
- [10] BN-77/6766-12: Materiały ogniotrwałe. Wyroby krzemionkowe, PKN 1977.

Parametr		PRODUCENT						Wymagania projektowe	
		Rosja		Ukraina		Polska			
		zakres	średnia	zakres	średnia	zakres	średnia		
Porowatość otwarta	%	14,6 ÷ 25,7	19,8	17,3 ÷ 25,7	19,7	14,2 ÷ 24,8	20,7	≤ 22 / ≤ 23	
Gęstość rzeczywista	g/cm <sup>3</sup>	2,304 ÷ 2,386	2,346	2,307 ÷ 2,386	2,351	2,285 ÷ 2,353	2,333	≤ 2,35 / ≤ 2,37	
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	20,2 ÷ 95,8	55,9	35,5 ÷ 87,4	66,7	27,3 ÷ 82,7	49,6	≥ 35,0	
Ogniotrwałość pod obciążeniem, T <sub>06</sub>	°C	1630 ÷ > 1650	>1650	1630 ÷ >1650	>1650	1630 ÷ >1650	>1650	≥ 1650 / ≥ 1620	
Skład chemiczny	Zawartość SiO <sub>2</sub>	%	94,30 ÷ 96,98	95,11	94,30 ÷ 96,02	95,36	94,5 ÷ 95,85	95,2	≥ 94,5
	Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,52 ÷ 1,68	1,07	0,54 ÷ 1,68	1,10	0,53 ÷ 1,26	0,90	≤ 1,5
	Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,77 ÷ 1,5	1,16	0,78 ÷ 1,50	1,04	0,61 ÷ 1,13	1,00	≤ 1,5 / ≤ 1,7
Zawartość kwarcu resztkowego	%	0,6 ÷ 12,9	3,9	1,0 ÷ 12,9	4,3	0,2 ÷ 6,0	2,2	≤ 6,0	
Rozszerzalność lub skurczliwość cieplna w temperaturze 1400 °C	%	0,85 ÷ 1,47	1,2	1,00 ÷ 1,47	1,2	0,83 ÷ 1,4	1,2	≤ 1,4	





Biorąc pod uwagę wartości średnie oznaczonych parametrów, wszystkie wyroby spełniały wymagania projektowe.

Wyższe od projektowych wartości oznaczonych parametrów (porowatość otwarta, gęstość rzeczywista, zawartość tlenu glinu i kwarcu resztkowego, rozszerzalność cieplna liniowa) lub niższe np. wytrzymałość na ściskanie, występowały dla nielicznych próbek wyrobów i dla pełnej prezentacji wyników badań, wartości te zostały ujęte w przedstawionych zakresach.

### Podsumowanie

Krzemionkowe wyroby ogniotrwałe, ze względu na ich dobre właściwości termiczne i fizykochemiczne, są materiałami stosowanymi do budowy baterii koksowniczych w strefach podwyższonych temperatur (ściany grzewcze, trzon, regeneratory). Właściwości wyrobów zależą od wielu czynników, w tym od rodzaju surowców i procesu ich wypalania.

Do produkcji wyrobów krzemionkowych stosowane są kwarcyty drobno i grubokrystaliczne. Podczas ogrzewania surowych wyrobów krzemionkowych zachodzą zjawiska fizykochemiczne związane z przemianami polimorficznymi tlenu krzemu. Przemianom tym towarzyszą: rozszerzalność cieplna liniowa, zmiana gęstości rzeczywistej oraz przegrupowanie sieci przestrzennej. Dobrze wypalone wyroby krzemionkowe wykonane z kwarcytów grubokrystalicznych powinny charakteryzować się następującym składem mineralogicznym: trydymit (~ 50 %), krystobalit (20 ÷ 40 %), fazę amorficzną do 20 %, kwarc resztkowy do 6 %.

Przydatność technologiczna krzemionkowych materiałów ogniotrwałych uzależniona jest od ich parametrów jakościowych.

Aktualnie stosowane do budowy masywu ceramicznego baterii koksowniczej materiały krzemionkowe muszą spełniać następujące wymagania jakościowe:

1. Porowatość otwarta  $\leq 22\%$ .
2. Gęstość rzeczywista  $\leq 2,35 \text{ g/cm}^3$ .
3. Ogniotrwałość pod obciążeniem,  $T_{0,6} \geq 1650^\circ\text{C}$ .
4. Wytrzymałość na ściskanie  $\geq 35 \text{ MPa}$ .
5. Zawartością tlenu krzemu  $\geq 94,5\%$ .
6. Zawartością tlenu glinu  $\leq 1,5\%$ .
7. Zawartością tlenu żelaza  $\leq 1,5\%$ .
8. Zawartość kwarcu resztkowego  $\leq 6\%$ .
9. Rozszerzalność lub skurczliwość cieplna liniowa w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$ ,  $\leq 1,4\%$ .

Zawartość kwarcu resztkowego i rozszerzalność cieplna liniowa są parametrami istotnie ważnymi dla procesu rozgrzewania masywu ceramicznego i eksploatacji baterii koksowniczej.

Przebadane w Laboratorium Materiałów Ogniotrwałych (obecnie Laboratorium Technologii Koksowniczych) IChPW próbki krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych stosowanych do budowy baterii koksowniczych w Polsce w latach 2001 – 2010, charakteryzowały się dobrą jakością, niezależnie od ich producenta.

Producenci krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych podjęli wyzwanie postawione im przez projektantów nowych baterii koksowniczych, co do jakości produkowanych wyrobów.

Dobra jakość krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych stosowanych do budowy masywów ceramicznych baterii koksowniczych w latach 2001 - 2010 powinna stanowić gwarancję bezpiecznej i długoletniej ich eksploatacji.

## Elektrownia Chorzów złożyła jedyną ofertę na Hutę Kościuszkę

*Ministerstwo Skarbu podało w komunikacie z 14 października br., że należąca do Skarbu Państwa Elektrownia Chorzów złożyła jedyną ofertę na Hucie Kościuszkę.*

"W odpowiedzi na publicznie ogłoszone w dniu 26 sierpnia 2011 roku zaproszenie do negocjacji w sprawie nabycia 85 000 akcji imiennych o wartości nominalnej 10 złotych każda, należących do Skarbu Państwa, stanowiących 85 proc. kapitału zakładowego spółki Huta 'Kościuszkę' SA z siedzibą w Chorzowie do dnia 30 września 2011 roku w siedzibie Ministerstwa Skarbu Państwa została złożona jedna oferta w postaci pisemnej odpowiedzi przez Elektrownię Chorzów SA z siedzibą w Chorzowie" - głosi komunikat.

Huta Kościuszkę zajmuje się produkcją m.in. żeliwa i stali oraz stopów żelaza, konstrukcji metalowych i ich części, obróbką metali, a także wytwarzaniem i dystrybucją energii elektrycznej, produkcją i dystrybucją ciepła itp. Według informacji MSP, w 2010 roku spółka miała 4,75 mln zł straty netto przy 13,40 mln zł przychodów.

Elektrownia Chorzów od 2003 roku zmieniała profil działalności i jej głównym celem jest obrót energią elektryczną i ciepłą. Świadczy również usługi w zakresie budowy, obsługi i konserwacji lokalnych kotłowni węglowych.