
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8401337**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het vervaardigen van CaO-bevattende vuurvaste stenen.**
- ⑤① Int.Cl⁴: C04B 35/02.
- ⑦① Aanvrager: Hoogovens Groep B.V. te IJmuiden.
- ⑦④ Gem.: Ir. H.C. Wentzel
Estel Hoogovens B.V.
Postbus 10000
1970 CA IJmuiden.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8401337.
- ②② Ingediend 26 april 1984.
- ③② --
- ③③ --
- ③① --
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 18 november 1985.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN CaO-BEVATTENDE VUURVASTE STENEN

Door aanvraagster worden als uitvinders genoemd:

Jaap Herman Addink te Heemskerk

Christiaan Matheus Joseph Maria Beelen te Alkmaar

5 Adam Steen te Heemskerk

Hendrik Michael Verhoog te Heemstede

Juriaan de Boer te Castricum

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van CaO-bevattende vuurvaste stenen omvattende de stappen van

10 - het mengen van een aantal componenten omvattende

- een vuurvaste compositie die tenminste ten dele bestaat uit een CaO-bevattende stof en

- een bindercompositie, en

- het persen van stenen uit het mengsel,

15 op vuurvaste stenen vervaardigd door toepassing van de werkwijze, en op een vuurvaste constructie vervaardigd uit de vuurvaste stenen.

Een uit de praktijk bekend voorbeeld van CaO-bevattende vuurvaste stenen zijn pekteergebonden stenen op basis van gebrande dolomiet.

Dergelijke pekteergebonden dolomietstenen hebben de volgende bezwaren:

20 1. De stenen zijn na het persen niet zonder meer te gebruiken omdat een uit de stenen vervaardigde vuurvaste constructie bij het opwarmen als gevolg van verweking van de pekteeer zou beschadigen. Daarom moeten de stenen na het persen een warmtebehandeling ondergaan die meestal

hieruit bestaat dat de stenen gedurende enige etmalen bij een temperatuur in het gebied van 280 tot 350°C worden veredeld; hierbij wordt een gedeelte van de vluchtige bestanddelen uit de pekteeer gedreven, waardoor de stenen bij het opwarmen van de vuurvaste constructie

25 voldoende sterk zijn. Het veredelen kost veel energie en is duur. Daarnaast zijn er ook stenen, die bij een temperatuur in het gebied van 1600 tot 2000°C worden gebrand; hierbij worden stenen met een keramische binding verkregen.

30 2. Er zijn aan het gebruik van pekteeer als bindmiddel voor vuurvaste stenen ergonomische bezwaren verbonden.

35 3. De stenen moeten na het vervaardigen tot aan het gebruik in een vuurvaste constructie tegen hydratatie van de CaO tot Ca(OH)_2 door luchtvochtigheid worden beschermd. Hiertoe worden de stenen veelal palletsgewijs door een omhulling bijvoorbeeld bestaande uit een kunst-

8401337

stof krimpfolie van de lucht afgesloten en/of in een geconditioneerde ruimte bewaard. Hiermee wordt voorkomen, dat de stenen als gevolg van de volumetoename bij de hydratatie verpulveren.

5 Het doel van de uitvinding is een werkwijze voor het vervaardigen van CaO-bevattende vuurvaste stenen te verschaffen waarbij de bovengenoemde bezwaren althans gedeeltelijk worden vermeden en waarmee stenen met een verbeterde kwaliteit worden verkregen.

Dit wordt volgens de uitvinding bereikt doordat bij de keuze van de componenten geldt dat:

- 10 - de CaO-bevattende stof behoort tot de groep bestaande uit gebrande kalk, gebrande dolomiet en een mengsel daarvan,
 - de bindercompositie met een hoeveelheid in het gebied van 1 tot 10 gew.% betrokken op het gewicht van het mengsel in hoofdzaak bestaat uit
 15 - een thermohardende harscompositie op basis van phenolhars van het novolaktype en
 - een watervrije oplosmiddelcompositie, bestaande uit tenminste één organisch oplosmiddel, met een hoeveelheid van minder dan 40 gew.% betrokken op het gewicht van de bindercompositie in welke oplosmiddel-
- 20 compositie de harscompositie goed oplosbaar is en welke oplosmiddelcompositie althans bij het mengen van de vuurvaste compositie en de bindercompositie geen of nagenoeg geen aanleiding geeft tot een chemische reactie met de CaO.

Aan het gebruik van een phenolhars van het novolaktype in de bindercompositie voor de vuurvaste stenen zijn geen bezwaren van ergonomische aard verbonden. De novolakhars levert na ontleding onder bedrijfsomstandigheden een hoog koolstofresidu waardoor stenen met goede eigenschappen worden verkregen. De novolakhars wordt in de vorm van een oplossing waarin de harskorrels zijn opgelost met de vuurvastcompositie gemengd

30 waardoor een homogeen mengsel wordt verkregen. Ook hierdoor worden stenen met goede eigenschappen verkregen. Uit proeven is gebleken dat ethyleenglycol, dat veelal als oplosmiddel voor novolakhars wordt gebruikt met CaO reageert. Vermoedelijk wordt er een metaalcomplex gevormd onder vorming van water, waardoor de CaO hydrateert. Beide reacties zijn exo-

35 therm waardoor de novolakhars in het slecht warmtegeleidende mengsel althans plaatselijk voortijdig door polymerisatie uithardt. Door keuze van de oplosmiddelcompositie wordt dit vermeden.

8401337

Bijzonder geschikt als oplosmiddel zijn stoffen behorende tot de groep van de polyalcoholen, d.w.z. met meer dan twee c-atomen, en daarvan in het bijzonder de polyalcoholen met meer dan één OH-groep, in het bijzonder die met twee OH-groepen. Bij de genoemde beperkte
5 hoeveelheid oplosmiddelcompositie worden groenlingen met een aanvaardbare sterkte verkregen. Het mengsel is daarbij echter nog goed verpersbaar. De groenlingen behoeven na het persen niet veredeld te worden omdat de bindercompositie bij hogere temperatuur niet of nagenoeg niet verweekt. De stenen volgens de uitvinding zijn goedkoper dan veredelde stenen omdat de extra kosten van de hars lager zijn dan de kosten voor
10 het veredelen. De uitvinding is niet beperkt tot toepassing op gebrande dolomiet als vuurvaste component, maar kan ook worden toegepast op gebrande kalk en op een mengsel van gebrande dolomiet en gebrande kalk. De stenen volgens de uitvinding zijn in een groter gebied toe te passen dan de bekende dolomietstenen. Naast toepassing in een converter voor
15 het bereiden van staal is ook het gebruik in staalpannen en rijdende mengers aantrekkelijk.

In een voorkeursuitvoeringsvorm omvat de werkwijze tevens de stap van het na het persen van de stenen door warmtetoevoer laten uitharden van de bindercompositie. Meer bij voorkeur geldt voor de omstandigheden
20 bij het uitharden dat de stenen gedurende een periode van 0,25 tot 6 uur worden onderworpen aan een temperatuur die ligt in het gebied van 100 tot 200°C. Verrassenderwijze is gebleken, dat de stenen na het uitharden geheel of nagenoeg geheel ongevoelig zijn voor hydratatie van de CaO zodat de stenen na het uitharden niet meer op de hiervoor beschreven
25 wijze behoeven te worden beschermd en/of opgeslagen. Ten behoeve van het uitharden wordt een kleine hoeveelheid harder aan het mengsel toegevoegd.

Bij voorkeur bevat de bindercompositie minder dan 25 gew.%, meer bij voorkeur minder dan 20 gew.% oplosmiddelcompositie, betrokken op het
30 gewicht van de bindercompositie. Hierdoor wordt een betere koude drukvastheid, kantvastheid en handelbaarheid van de groenlingen verkregen.

Door het b.g. lage percentage oplosmiddelcompositie is ook de ontgassing bij het opwarmen van de stenen minder. Niettemin is de ontgassing bij gebruik van één oplosmiddel met een scherp vastliggend kookpunt zeer
35 rigoreus. Het gevaar bestaat dat de stenen bij het ontgassen exploderen.

Een verdere verbetering bestaat nu hierin, dat de oplosmiddelcompositie uit tenminste twee verschillende onderling mengbare oplosmiddelen met verschillende kookpunten bestaat, welke oplosmiddelen het kooktraject van de oplosmiddelcompositie begrenzen; door het kooktraject dat door

8401337

toepassing van een mengsel van meerdere oplosmiddelen wordt verkregen wordt het risico, dat de stenen bij het opwarmen door het ontgassen barsten en evt. uiteenvallen verminderd.

5 Eveneens bij voorkeur wordt de bindercompositie zo gekozen, dat de dynamische viscositeit van de bindercompositie ligt in het gebied van 3000 tot 30.000 m Pa.s bij 75°C. Door deze bijzonder hoge viscositeit wordt bereikt, dat de stenen na het persen goed gelost kunnen worden en niet scheuren. Tevens draagt de viscositeit eveneens bij aan een betere drukvastheid, kantvastheid en handelbaarheid van de groenlingen.

10 Ter verbetering van de vuurvastheid kan aan het mengsel van de componenten tevens 4 tot 25 gew.% koolstof, bij voorkeur in de vorm van grafiet, meer bij voorkeur natuurgrafiet betrokken op het gewicht van het mengsel toegevoegd worden.

15 Eveneens ter verbetering van de vuurvastheid kan aan het mengsel gebrande dolomiet toegevoegd worden.

Tevens worden uitsluitende rechten gevraagd op vuurvaste stenen vervaardigd door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding en op een vuurvaste constructie vervaardigd uit de vuurvaste stenen.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van voorbeelden:

20 Voorbeeld 1

Bij een proef werd een mengsel I van de volgende componenten vervaardigd:

- korrels gebrande dolomiet
- novolakhars-oplossing en
- hexamethyleentetramine als harder (= hexa).

25 Bij het mengen werd een temperatuurverhoging van het mengsel en een sterke ammoniakgeur waargenomen.

Het mengsel bleek na het mengen onverpersbaar doordat het mengsel althans gedeeltelijk was uitgehard.

30 Bij de gebruikte novolakharsoplossing was de novolakhars in het daarvoor gebruikelijke oplosmiddel ethyleenglycol opgelost.

Vervolgens werden de componenten in de combinaties II t/m IV volgens de tabel gemengd.

Combinatie	I	II	III	IV
dolomietkorrels	x	x	x	x
35 novolakhars in een oplossing van ethyleenglycol	x	x	-	-
ethyleenglycol	-	-	x	-
novolakharskorrels	-	-	-	x
hexa	x	-	-	-
40 resultaat	hardt uit	hardt uit	hardt uit	hardt niet uit

8401337

De combinaties II en III waren na het mengen eveneens onverpersbaar door uitharding. Bij de combinatie IV trad het voortijdige uithardingsverschijnsel niet op.

Voorbeeld 2

5 Uitgaande van de onderstaande korrelverdeling en harsdosering zijn drie persmengsels A, B en C vervaardigd:

Samenstelling (gew.%)	
Dolomiet 4-6,3 mm	42,80
2-4 mm	14,25
10 1-2 mm	6,65
0-1 mm	31,35
novolakharsoplossing	4,50
hexa (= harder)	0,45

De gebruikte harsen hebben de volgende eigenschappen.

Persmengsel	A	B	C
oplosmiddel	mengsel van polyglycolen	mengsel van polyglycolen	mengsel van polyglycolen
hoeveelheid oplosmiddel (%)	20	20	15
viscositeit van de bindercompositie (m Pas.sec bij 75°C)	12000	12480	19700
20 vrij phenol (%)	0,2	0,2	0,1
Alcan getal (%)	60	64	60

Physische eigenschappen van uit de persmengsels vervaardigde stenen zijn in de volgende tabel weergegeven. Ter vergelijking zijn tevens 25 waarden voor pekteergebonden dolomietstenen aangegeven.

steen uit persmengsels A, B en C pekteergebonden dolomietsteen

Koude drukvastheid van de groenling (N/mm ²)	50,9 - 55,1	42,1 - 50,2
Koude drukvastheid na 2 h 150°C uitharden (N/mm ²)	83,8 - 86,3	-
Warme drukvastheid 100°C (N/mm ²)	4,5*	0,25 - 0,40
id. 200°C id.	id.	0,17 - 0,20
id. 300°C id.	id.	0,14 - 0,18
id. 400°C id.	id.	0,12 - 0,13
id. 500°C id.	id.	3,80 - 5,10
Voor_gloeien		
Ware porositeit (%)	8,1 - 8,4	7,4 - 6,6
Schijnbare dichtheid (kg/m ³)	2833 - 2836	2924 - 2936
Werkelijke dichtheid id.	3081 - 3087	3145 - 3157
Na 4 h 1500°C gloeien		
Ware porositeit (%)	15,4	15,5 - 16,7
Schijnbare dichtheid (kg/m ³)	2821 - 2826	2862 - 2890
Werkelijke dichtheid id.	3333 - 3341	3434 - 3419
Restkool (gew.%)	2,9 - 3,2	2,3 - 2,6
Gloeiverlies (gew.%)	4,7 - 5,0	4,5 - 4,8
Bestendigheid tegen slakaantasting ** (verhouding)	1	0,8

8401337

*) Het apparaat voor het meten van de warme drukvastheid is geschikt voor de lage waardes die bij pekteergebonden stenen worden gevonden. De bovengrens van het meetbereik ligt bij $4,5 \text{ N/mm}^2$. Gevonden werd dat de warme drukvastheid van de harsgebonden stenen boven de $4,5 \text{ N/mm}^2$ ligt. Gezien de gevonden waarde voor de koude drukvastheid na uitharden is het duidelijk, dat de warme drukvastheid tenminste op het niveau van de koude drukvastheid van de groenling ligt, en dus onden groter is dan bij pekteergebonden stenen.

***) De bestendigheid tegen slakaantasting is bepaald door proefstukken bij 1650°C bloot te stellen aan aantasting door een synthetische aggressieve slak bestaande uit

CaCO₃ : 30%
 SiO₂ : 30%
 FeO : 30%
 MnO : 6%
 CaF₂ : 4%

De proefstukken zijn gedurende één uur blootgesteld waarbij de slak na het eerste half uur is ververst.

Bij de proef is de mate van aantasting door de slak bepaald uit de hoeveelheid weggemeten steenmateriaal.

Uit de tabel blijkt, dat de warme drukvastheid, het restkool en de bestendigheid tegen slakaantasting van de harsgebonden dolomietsteen veel beter is dan van de pekteergebonden dolomietsteen.

Voorbeeld 3

Uit elk van de persmengsels A, B en C is voor het doen van verweringsproeven een serie van 10 proefstukken gemaakt. Als referentie zijn er tevens 10 proefstukken gemaakt uit een pekteerdolomietmengsel D. De afmetingen van de proefstukken bedroegen $\varnothing 50 \times 50 \text{ mm}$. Alle proefstukken vertoonden beschadigingen in de vorm van blootliggende dolomiet t.g.v. het lossen van de proefstukken uit de persmal.

Van elke serie zijn 8 proefstukken zonder voorafgaande warmtebehandeling aan de lucht blootgesteld gedurende 2 weken. Om de gewichtsvermeerdering vast te stellen zijn de proefstukken dagelijks gewogen.

In figuur 1 is de gewichtstoename ΔG in procenten van de proefstukken tegen de tijd t in dagen weergegeven.

Deze gewichtstoename is het gevolg van hydratatie van CaO met H₂O uit de lucht tot Ca(OH)₂. Het gevolg hiervan is een volumevergroting die uiteindelijk leidt tot een uiteenvallen van het vuurvaste produkt.

8401337

Alle hars- en teergebonden proefstukken vertonen na 1 week blootstelling aan de lucht een zodanige verwerking door luchtvochtigheid, dat zij niet meer als vuurvast produkt te gebruiken zijn.

5 De twee resterende proefstukken van elke serie zijn uitgehard bij 150°C. Daarna zijn deze proefstukken eveneens aan de lucht blootgesteld gedurende 18 dagen.

In grafiek 2 is de gewichtstoename van deze proefstukken weergegeven.

10 De uitgeharde harsgebonden proefstukken vertonen een zeer geringe gewichtstoename, die vermoedelijk het gevolg is van verwerking van de blootliggende dolomietkorrels aan de buitenkant.

15 Bij de uitgeharde harsgebonden proefstukken treedt geen of nagenoeg geen verwerking door luchtvochtigheid op. De proefstukken zijn ongevoelig voor hydratatie van CaO. Het verschil met de pekteergebonden dolomietproefstukken is zeer opmerkelijk.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het vervaardigen van CaO-bevattende vuurvaste stenen
omvattende de stappen van
- het mengen van een aantal componenten omvattende
 - 5 - een vuurvaste compositie die tenminste ten dele bestaat uit een
 CaO-bevattende stof en
 - een bindercompositie, en
 - het persen van stenen uit het mengsel
- met het kenmerk, dat bij de keuze van de componenten geldt dat:
- 10 - de CaO-bevattende stof behoort tot de groep bestaande uit gebrande
 kalk, gebrande dolomiet en een mengsel daarvan,
 - de bindercompositie met een hoeveelheid in het gebied van 1 tot 10 gew.%
 betrokken op het gewicht van het mengsel in hoofdzaak bestaat uit
 - een thermohardende harscompositie op basis van phenolhars van
 - 15 het novolaktype en
 - een watervrije oplosmiddelcompositie, bestaande uit tenminste één
 organisch oplosmiddel, met een hoeveelheid van minder dan 40 gew. %
 betrokken op het gewicht van de bindercompositie in welke oplosmiddel-
 compositie de harscompositie goed oplosbaar is en welke oplosmiddel-
20 compositie, althans bij het mengen van de vuurvaste compositie en de
 bindercompositie, geen of nagenoeg geen aanleiding geeft tot een
 chemische reactie met de CaO.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de werkwijze tevens
omvat de stap van het na het persen van de stenen door warmtetoevoer
- 25 laten uitharden van de bindercompositie.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat voor de omstandigheden
bij het uitharden geldt dat de stenen gedurende een periode van 0,25 tot
6 uur worden onderworpen aan een temperatuur die ligt in het gebied
van 100 tot 200°C.
- 30 4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat
 de bindercompositie minder dan 25 gew.%, bij voorkeur minder dan 20 gew.%
 oplosmiddelcompositie, betrokken op het gewicht van de bindercompositie
 bevat.
- 35 5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat
 de oplosmiddelcompositie uit tenminste twee verschillende onderling meng-
 bare oplosmiddelen met verschillende kookpunten bestaat, welke oplosmid-

8401337

delen het kooktraject van de oplosmiddelcompositie begrenzen.

6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de dynamische viscositeit van de bindercompositie ligt in het gebied van 3000 tot 30000 m Pa.s bij 75°C.
- 5 7. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het mengsel van de componenten tevens omvat 4 tot 25 gew. % koolstof, bij voorkeur in de vorm van grafiet, meer bij voorkeur natuurgrafiet, betrokken op het gewicht van het mengsel.
8. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat
10 het mengsel van de componenten tevens gebrande magnesiet bevat.
9. Vuurvaste stenen vervaardigd door toepassing van de werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1-8.
10. Vuurvaste constructie vervaardigd uit vuurvaste stenen volgens conclusie 9.

8401337

HO 538

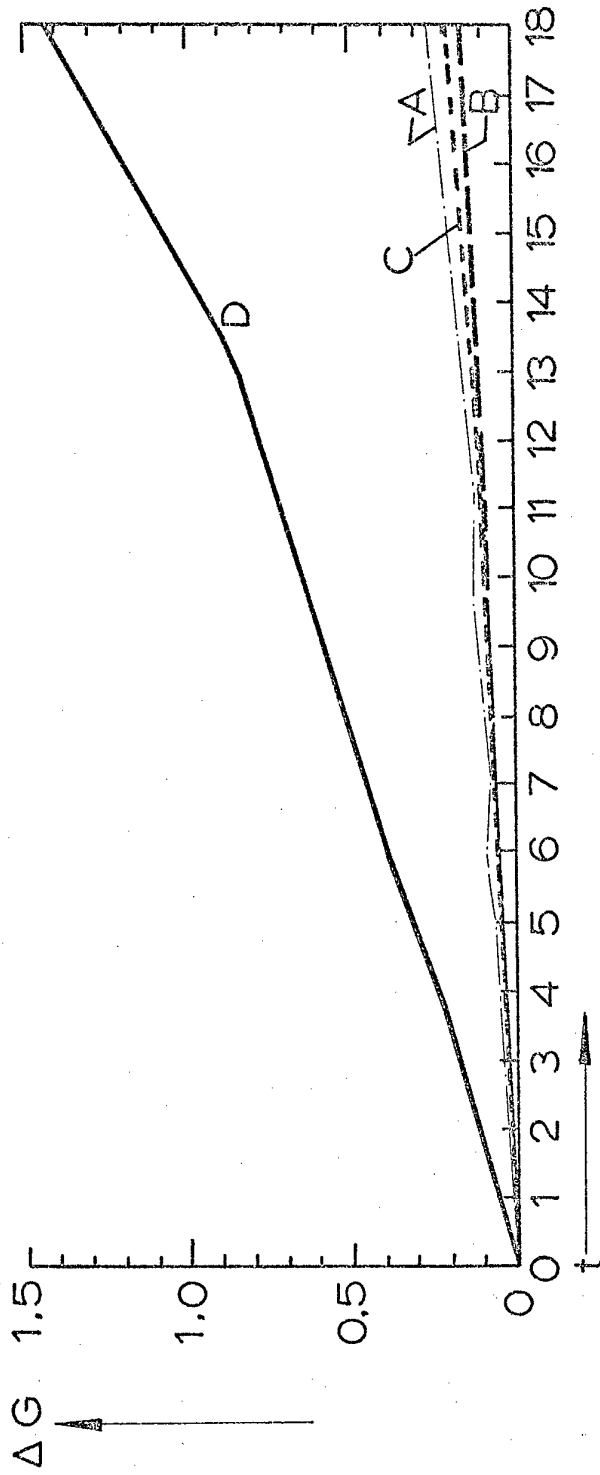


fig. 2

8401337

HO 538

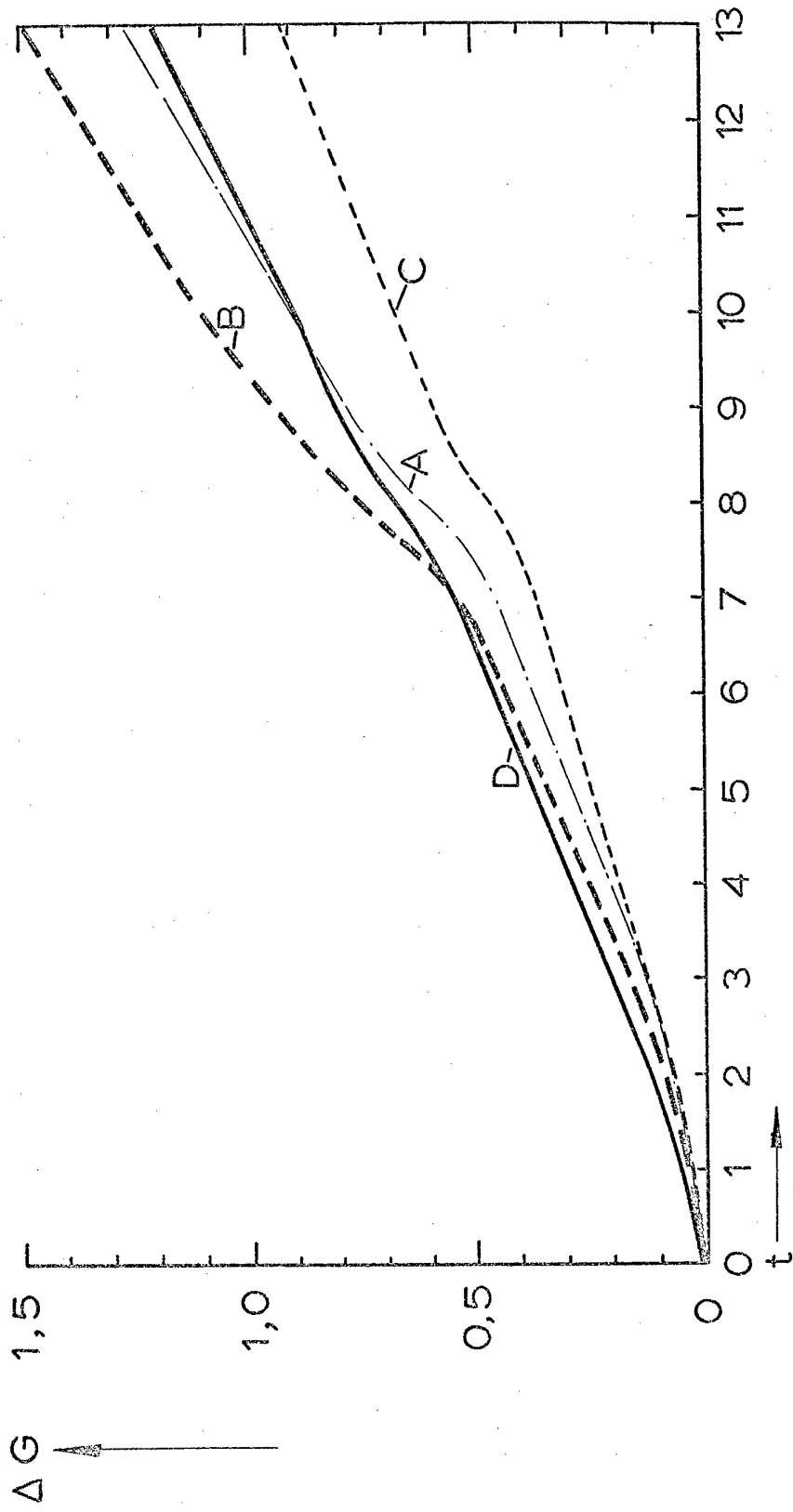


fig. 1.

0401337