

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 80b, 8/02

Zgłoszono: 28.III.1967 (P 119 716)

Pierwszeństwo:

MKP C04b 35/06

Opublikowano: 20.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Friedrich Bischoff, Josef Wuhrer
Właściciel patentu: Dolomitwerke GmbH., Wulfrath (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania ogniotrwałych kształtek

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ogniotrwałych kształtek, o wytrzymałości na ściskanie w stanie zimnym wynoszącej 200 kG/cm² i dobrej trwałości przy magazynowaniu na powietrzu, z materiału prażonego, którego podstawowym składnikiem jest dolomit.

Znany jest sposób wytwarzania kształtek na przykład cegieł, bloków, trzonów konwertorów za pomocą prasowania, ubijania, wstrząsania i innych podobnych zabiegów z prażonego, a następnie kruszonego, ewentualnie granulowanego dolomitu. Kształtki te wskutek zawartości tlenu wapniowego mają jak wiadomo ograniczoną do kilku dni trwałość przy składowaniu na powietrzu, ponieważ zawarta w powietrzu wilgoć uwadnia tlenek wapniowy, a to prowadzi do rozkruszania i rozpadania się kształtek.

W celu podwyższenia trwałości tego rodzaju kształtek oraz okresu ich składowania na powietrzu, znane jest powtórne ich prażenie w temperaturze 1500°C, a nawet w temperaturze wyższej, przeciętnie w ciągu 24 godzin, przy czym wówczas ziarna zostają wzajemnie spieczone i otrzymuje się bardziej zwartą powierzchnię, która nie jest już tak szybko uwadniana przez zawartą w powietrzu wilgoć. Tego rodzaju kształtki, wskutek tego drugiego prażenia, uzyskują jednocześnie wystarczającą w stanie zimnym wytrzymałość na ściskanie. Trwałość przy magazynowaniu na powietrzu wynosi wówczas średnio od 1 do 2 miesięcy. Trwałość tę można jeszcze zwiększyć do 3 a nawet 4 miesięcy za pomocą dodatkowego zanurzenia kształtek w smołę lub paku.

Znany jest również sposób podwyższenia trwałości oraz okresu składowania na powietrzu kształtek prasowanych z prażonego, a następnie pokruszonego dolomitu lub wapna

2

przez rekarbonizację ich powierzchni kwasem węglowym w temperaturze 500–800°C. Na rekarbonizowanej powierzchni kształtek tworzy się przy tym warstwa węglanu wapnia, na skutek czego obrobione w ten sposób kształtki dolomitowe przyjmują tylko trzecią część tej wody, którą przyjmują kształtki nie poddane tej obróbce.

Podczas gdy kształtki prasowane wykonane z prażonego pokruszonego dolomitu, poddane prażeniu w temperaturze 1500°C oraz zanurzone jeszcze w danym przypadku w smołę lub paku mają zastosowanie w licznych piecach przemysłowych, to natomiast kształtki prasowane z prażonego a następnie pokruszonego dolomitu, których powierzchnie według ostatniego sposobu poddawane były rekarbonizacji kwasem węglowym w temperaturze 500–800°C w celu podwyższenia ich trwałości podczas składowania, t.j. dla zabezpieczenia ich przed uwodnieniem, nie mogą być używane do wykładania pieców przemysłowych. Przyczyną tego jest to, że przy temperaturze 900°C utworzony węglan wapnia rozkłada się, wskutek czego umocnienie osiągnięte przez rekarbonizację zanika. Prowadzi to do tego, że wykładzina pod własnym ciężarem odkształca się i może się nawet załamać, a kształtki kruszeją.

Zadaniem niniejszego wynalazku jest uniknięcie tego drugiego prażenia w temperaturze 1500°C i powyżej, a pomimo to uzyskanie kształtek na bazie prażonego dolomitu, które by miały co najmniej te same własności ogniotrwałe, a nawet większe od kształtek drugi raz prażonych, i które w stanie zimnym wykazywałyby wytrzymałość na ściskanie co najmniej 200 kG/cm², a jednocześnie miałyby zwiększoną trwałość podczas składowania na powietrzu.

Zadanie to zgodnie z wynalazkiem rozwiązane zostało w ten sposób, że prażony materiał, którego podstawowym składnikiem jest dolomit, w celu osiągnięcia świeżych powierzchni zostaje rozdrobniony i uformowany pod ciśnieniem co najmniej 300 kG/cm² w kształtki, po czym uformowane kształtki poddaje się działaniu dwutlenku węgla lub gazów zawierających dwutlenek węgla w temperaturze 450–800°C aż do momentu pobrania przez te kształtki dwutlenku węgla w ilości co najmniej 0,3% wagowych kształtek, a potem kształtki zanurza się w substancjach smołowych lub pakowych o temperaturze mięknięcia powyżej 40°C.

Materiał wyjściowy do wytwarzania kształtek może składać się bądź ze słabo prażonego dolomitu, bądź ze średnio prażonego dolomitu, bądź z mocno prażonego dolomitu, bądź z prażonego aż do spieczenia dolomitu, bądź też z mieszaniny tych składników. Poza tym do specjalnych celów można dodawać prażone albo prażone aż do spieczenia wapno i/lub prażony lub prażony aż do spieczenia magnezyt, lub też inne materiały, które polepszają własność ognioodporności.

W celu uzyskania przy poddawaniu działaniu dwutlenku węgla wystarczająco dużej prędkości jego wchłaniania wskazane jest kruszenie mocno prażonego lub prażonego aż do spieczenia dolomitu, w celu uzyskania świeżych powierzchni rozłamu. Przed sprasowaniem pokruszony materiał jest klasyfikowany w konwencjonalny sposób, a z rozklasyfikowanych uziarnień zestawia się znaną w istocie mieszaninę tych uziarnień.

Wspomniana mieszanina jest następnie zagęszczana na kształtki, najkorzystniej za pomocą sprasowania. Zagęszczenie nie może być wstępnie przygotowane i polepszone za pomocą uprzedniego wstrząsania i/lub ubijania.

Poddawanie następnie kształtek działaniu dwutlenku węgla może odbywać się w sposób ciągły w zwykłym piecu tunelowym lub w piecu do wyżarzania, lub w sposób nieciągły w pojedynczych komorach do gazowania. Można przy tym stosować czysty dwutlenek węgla lub zawierające dwutlenek węgla suche spaliny. Jeżeli gazowanie przeprowadza się w temperaturach powyżej temperatury uwadniania tlenku wapniowego, to suszenie przy stosowaniu spalin nie jest bezwzględnie konieczne. Jeżeli w sposób pożądanym kształtkom umożliwi się stygnięcie w zawierającej dwutlenek węgla atmosferze, to wskazane jest eliminowanie wilgoci.

Czas trwania gazowania i wymagana do tego temperatura dobiera się odpowiednio do rodzaju zastosowanego materiału wyjściowego i do zawartości dwutlenku węgla w spalinach. Wymagane najkrótsze czasy dla każdej poszczególnej mieszaniny można łatwo określić za pomocą nieskomplikowanego doświadczenia, wychodząc z założenia, że wchłonięta przez kształtki ilość dwutlenku węgla powinna wynosić co najmniej 0,3% wagowo w odniesieniu do prażonego dolomitu.

Wraz ze zwiększającą się zawartością dwutlenku węgla wzrasta jednakże trwałość przy składowaniu na powietrzu i wytrzymałość na ściskanie w stanie zimnym. Przy wchłonięciu więcej niż 0,6% wagowo dwutlenku węgla, a najkorzystniej więcej niż 1,0% wagowo, znów w odniesieniu do wypalonego dolomitu, zachodzi znaczne polepszenie tych własności.

Poza tym wskazane jest, aby przy mocno wyprażonym, średnio wyprażonym albo słabo wyprażonym dolomicie wchłonięcie dwutlenku węgla można było jeszcze zwiększyć. Przy bardzo słabo wyprażonym dolomicie można uzyskać wchłonięcie dwutlenku węgla aż do 30% wagowo. Przy

mocno wyprażonym dolomicie graniczna wartość wchłonięcia dwutlenku węgla wynosi około 10% wagowo, natomiast wyprażony aż do spieczenia dolomit jest w stanie przyjąć jeszcze mniejszą ilość dwutlenku węgla.

Wyprażone w różnym stopniu dolomity charakteryzują się różnym ciężarem objętościowym. Przy uziarnieniu na przykład w granicach od 5 do 12 mm ciężar objętościowy słabo wyprażonego dolomitu wynosi od 800 do 1000 G/l, średnio wyprażonego dolomitu - od 1000 do 1250 G/l, mocno wyprażonego dolomitu - od 1250 do 1500 G/l, i wyprażonego aż do spieczenia dolomitu - co najmniej 1500 G/l, często więcej niż 1600 G/l, a w pojedynczych przypadkach - więcej niż 1700 G/l.

Uzyskane po gazowaniu ogniotrwałe kształtki mają już większą wytrzymałość na ściskanie w stanie zimnym oraz wystarczającą trwałość przy składowaniu na powietrzu. Zgodnie z wynalazkiem własności kształtek mogą być jeszcze znacznie polepszone przez zastosowanie z kolei zanurzenia ich bądź w smole, bądź w smole z zawartością paku, bądź też w paku, ewentualnie w podobnych produktach nieorganicznych, zwłaszcza w takich, które otrzymuje się przy destylacji węgla i destylacji ropy naftowej. Konieczne jest jednakże, aby temperatura mięknięcia tych produktów wynosiła ponad 40°C. Przed zanurzeniem kształtek produkty te muszą być przeprowadzone w stan ciekły za pomocą ogrzewania. Zanurzanie może również odbywać się przy pod ciśnieniu.

W przytoczonej dalej tablicy zostały podane: wytrzymałość na ściskanie w stanie zimnym w kG/cm² - oznaczona literą a oraz trwałość przy składowaniu na powietrzu w dniach - oznaczona literą b, - kształtek, które były wytworzone zgodnie z warunkami podanymi w przykładach z wyprażonych w rozmaitym stopniu dolomitów o rozmaitym uziarnieniu.

	Przy- kład		Przy- kład		Przy- kład		Przy- kład		Przy- kład	
	1		2		3		4		5	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Kształtki:										
1. Sprasowane	15	2	20	1	20	2	70	1	25	2
2. Gazowane CO ₂	55	35	70	40	140	40	420	45	90	48
3. Zanurzone w smole	260	180	450	240	290	197	560	147	310	218

Przykład I. Świeżo pokruszony wyprażony aż do spieczenia dolomit o ciężarze objętościowym 1720 G/l (przy uziarnieniu od 5 do 12 mm) o uziarnieniu składającym się z 50% ziaren o wielkości od 0,3 do 1,5 mm i 50% ziaren o wielkości od 1,5 do 3 mm został sprasowany przy nacisku 800 kG/cm² na kształtki o formacie normalnej cegły. Wytrzymałość na ściskanie tych kształtek wynosiła 15 kG/cm². Następnie kształtki te były poddawane w ciągu jednej godziny działaniu dwutlenku węgla w temperaturze 600–650°C. Pochłonięcie dwutlenku węgla wyniosło 1,0% wagowo. Po tym zabiegu wytrzymałość na ściskanie w stanie zimnym kształtek wynosiła 55 kG/cm². Z kolei uzyskane kształtki zostały zanurzone w podgrzanym do temperatury 150°C miękkim paku, którego temperatura mięknięcia wynosiła 50°C. Tak wykonane kształtki miały wytrzymałość na ściskanie w stanie zimnym wynoszącą

260 kG/cm². Ich trwałość przy składowaniu na powietrzu wynosiła więcej niż 6 miesięcy.

Przykład II. Świeżo pokruszony wyprażony aż do spieczenia dolomit z przykładu I o uziarnieniu składającym się z 30% ziaren o wielkości od 0 do 0,3 mm, z 30% ziaren o wielkości od 0,3 do 1,5 mm, z 20% ziaren o wielkości od 1,5 do 3,0 mm i 20% ziaren o wielkości od 3,0 do 5,0 mm, został sprasowany przy nacisku 1200 kG/cm² na kształtki o formacie normalnej cegły. Wytrzymałość na ścislenie tych kształtek wynosiła 20 kG/cm². Następnie kształtki w ciągu 5 godzin były poddane działaniu mieszaniny gazów, zawierającej 30% dwutlenku węgla, przy temperaturze od 550 do 600°C.

Wchłonięcie dwutlenku węgla wyniosło po ochłodzeniu 1,9% wagowo, a wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym wynosiła 70 kG/cm². Z kolei kształtki zostały zanurzone w podgrzanej do 160°C smole stalowniczej o temperaturze mięknięcia 100°C. Po tym zabiegu wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym wzrosła do 450 kG/cm², a trwałość przy składowaniu na powietrzu wynosiła więcej niż 8 miesięcy.

Przykład III. Uzyskany z pieca szybowego, przeważnie słabo wyprażony dolomit, który przy uziarnieniu 5–12 mm miał ciężar objętościowy 920 G/l, został pokruszony, a następnie sporządzona została mieszanina składająca się z 50% ziaren o wielkości od 0,3 do 1,3 mm i 50% ziaren o wielkości od 1,5 do 3,0, która z kolei sprasowana została przy nacisku 800 kG/cm² na kształtki o formacie normalnej cegły. Takie normalne cegły były następnie poddawane przez 15 godzin działaniu dwutlenku węgla przy temperaturze 600–650°C.

Uzyskane cegły miały wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym wynoszącą 420 kG/cm² oraz zawartość dwutlenku węgla 25% wagowo. Trwałość przy składowaniu na powietrzu wynosiła 45 dni. Za pomocą zanurzenia w paku lub smole trwałość przy składowaniu na powietrzu wzrosła do 147 dni, a przy tym uzyskano wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym wynoszącą 560 kG/cm². W przeciwieństwie do tego nie poddane działaniu dwutlenku węgla wypraski miały wytrzymałość na ścislenie wynoszącą tylko 70 kG/cm², a poza tym rozpadały się one już w ciągu jednego jedynego dnia; za pomocą zanurzenia w smole lub paku, bez uprzedniego poddawania działaniu dwutlenku węgla, osiągnięto trwałość przy magazynowaniu na powietrzu wynoszącą 3 dni.

Przykład IV. Uzyskany również w piecu szybowym mocniej wyprażony dolomit, który przy uziarnieniu 5–12 mm miał ciężar objętościowy 1350 G/l, został potraktowany w taki sam sposób jak w przykładzie III i został sprasowany na kształtki o formacie normalnej cegły. Te normalne cegły były poddawane przez 8 godzin działaniu dwutlenku węgla przy temperaturze 600–650°C. Uzyskane cegły miały wytrzymałość na ścislenie wynoszącą średnio 140 kG/cm², a zawartość dwutlenku węgla wynoszącą 5,2% wagowo. Trwałość przy składowaniu na wolnym powietrzu wynosiła 40 dni. Za pomocą zanurzenia w paku lub smole trwałość przy magazynowaniu na wolnym powietrzu została zwiększona do 197 dni, a wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym - do 290 kG/cm². W przeciwieństwie do tego nie poddawane działaniu dwutlenku węgla wypraski mają wytrzymałość na ścislenie wynoszącą tylko 20 kG/cm², a ponadto rozpadały się już po 2 dniach.

Przykład V. Mieszanina sporządzona z tych samych części wagowych uzyskanego w piecu obrotowym, wyprażonego aż do spieczenia dolomitu o ciężarze objętościowym przy uziarnieniu 5–12 mm wynoszącym 1720 G/l oraz uzyskanego w piecu szybowym częściowo słabo wyprażonego i częściowo mocno wyprażonego dolomitu o ciężarze objętościowym wynoszącym 1220 G/l, została tak samo potraktowana jak w przykładzie III i została sprasowana na normalny format cegły. Cegły te zostały następnie poddane działaniu dwutlenku węgla w ciągu 7 godzin przy temperaturze 600–650°C.

Uzyskane cegły miały wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym wynoszącą 90 kG/cm², a trwałość przy składowaniu na powietrzu wynosiła 48 dni. Po zanurzeniu w paku lub smole trwałość przy magazynowaniu na powietrzu wzrosła do 218 dni, a wytrzymałość na ścislenie w stanie zimnym wzrosła do 310 kG/cm². W przeciwieństwie do tego wypraski nie poddane działaniu dwutlenku węgla miały wytrzymałość na ścislenie tylko 25 kG/cm², a poza tym rozpadały się już po 2 dniach.

Sposób według wynalazku ma tę zaletę, że kształtek wykonanych tym sposobem nie trzeba poddawać drugiemu prażeniu, to jest prażeniu w temperaturze 1500°C i powyżej, które jest kosztowne i wymaga specjalnych pieców prażalniczych. Następna korzyść jaką daje sposób według wynalazku jest to, że kształtki wykonane tym sposobem mają znacznie większą trwałość podczas składowania od kształtek prażonych w temperaturze 1500°C i powyżej. W porównaniu z kształtkami, których powierzchnie są poddawane rekarbonizacji kwasem węglowym w temperaturze 500–800°C, kształtki wykonane sposobem według wynalazku mają ponadto tę zaletę, że mogą być stosowane bez specjalnych środków ostrożności, tj. bez obawy, że wykonane z nich trzony piecowe popękają lub pokruszą się i że się zarwą.

Zanurzenie w smole kształtek według wynalazku powoduje zwiększenie ich wytrzymałości na ścislenie w stanie zimnym, a przy temperaturze 300°C rozkładać części składowych smoły, przy czym przy dalszym wzroście temperatury tworzy się umacniająca struktura koksova, podczas gdy właściwości wytrzymałościowe utrzymywane są jeszcze przez węglanowe wiązanie. Gdy następnie w temperaturze 900°C węglanowe wiązanie ulegnie zniszczeniu, właściwości wytrzymałościowe są utrzymywane przez strukturę koksova.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ogniotrwałych kształtek z materiału prażonego, którego podstawowym składnikiem jest dolomit, polegający na tym, że rozdrobniony prażony materiał zostaje uformowany pod ciśnieniem co najmniej 300 kG/cm² w kształtki i zostaje przy podwyższonej temperaturze poddawany działaniu CO₂, znanym tym, że kształtki poddaje się działaniu dwutlenku węgla lub gazów, zawierających dwutlenek węgla, w temperaturze 450–800°C aż do momentu pobrania przez kształtki dwutlenku węgla w ilości co najmniej 0,3% wagowych kształtek, po czym kształtki zanurza się w substancjach smołowych lub pakowych o temperaturze mięknięcia powyżej 40°C.