

URZĄD PATENTOWY



C 04 b 35/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25356.

Kl. 80 b, 8/02.

Norman Percy Pitt
(Village of Rockcliffe, Ontario, Kanada),
Arthur Clarence Halferdahl
(Village of Rockcliffe, Ontario, Kanada)
i Frank Eugene Lathe
(Ottawa, Kanada).

Materiał ogniotrwały oraz sposób wyrobu z niego cegieł.

Zgłoszono 19 czerwca 1936 r.

Udzielono 13 sierpnia 1937 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy stałych, zasadowych i obojętnych materiałów ogniotrwałych, których zasadniczymi składnikami są wapno i krzemionka i w których wapno lub jego równoważnik oraz krzemionka są zawarte w ściśle określonych proporcjach. Wynalazek niniejszy dotyczy również sposobu wyrobu cegieł lub innych przedmiotów ogniotrwałych bezpośrednio z dolomitów i materiałów krzemionkowych.

Wynalazek niniejszy ma na celu otrzymywanie zasadowych lub obojętnych materiałów ogniotrwałych, które mogłyby zna-

leźć zastosowanie bez specjalnego kształtowania ich w postać cegieł. Dalszym celem wynalazku jest otrzymywanie zawierających wapno produktów wybitnie ogniotrwałych, przy czym wapno zawarte w tych produktach jest tak dalece obojętne, iż wykazuje znaczną odporność na uwodnienie i działanie innych związków chemicznych. Innym wreszcie celem wynalazku jest zapewnienie wydajnego przerobu materiałów dolomitowych bezpośrednio w postać cegieł lub innych kształtek.

Stwierdzono, że zasadnicze znaczenie

posiada utrzymanie starannie regulowanego stosunku między składnikami zasadowymi i kwaśnymi, który to stosunek poniżej nazwano „skutecznym stosunkiem zasady do kwasu”. Stwierdzono również że oprócz wapna i krzemionki, które tworzą najważniejsze czynniki określające powyższy stosunek, należy również uwzględnić inne zasady i kwasy. W granicach podanych stosunków zawarta ewentualnie w związku

magnezja odpowiada w rzeczywistości, jak się okazało, około 1/15% wapna, a składników kwaśnych, jak tlenku żelazowego, tlenku chromowego, tlenku glinowego i t. d., można do celów praktycznych dodawać równocześnie i uważać je za równoważnik $\frac{1}{10}$ całej ilości krzemionki. Wskutek tego skuteczny stosunek zasady do kwasu przedstawia się w sposób następujący.

$$\frac{\% \text{CaO} + \frac{\% \text{MgO}}{15}}{\% \text{SiO}_2 + \frac{\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{Cr}_2\text{O}_3 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ i t. d.}}{10}}$$

Stosunek ten może się zmieniać w granicach między 1,40 i 3,90 przy zawartości magnezji nie mniejszej niż 5% i zawartości wapna plus krzemionka nie mniejszej niż 46% oraz nie większej niż 92%. Duże znaczenie posiada zwłaszcza zastosowanie pewnych środków ustalających i przyspieszających spiekanie, prażenie lub reakcje katalityczne podczas wypalania oraz wymagana zwłaszcza stałość chemiczną i fizyczną ostatecznie otrzymanego produktu. Wskutek zastosowania do wyrobu materiałów ogniotrwałych takich środków ustalających produkt staje się zasadniczo nieulegającym uwodnieniu. Zawartość w produkcie tlenku glinu powinna być bardzo mała, ponieważ zmniejsza jego ogniotrwałość.

Do wyrobu tych materiałów ogniotrwałych nadaje się cały szereg surowców, które można dobierać dowolnie. Nadają się zwłaszcza do tego celu bardzo rozpowszechnione na kuli ziemskiej dolomity; można jednak również użyć wapniaków, a w razie potrzeby do wapna i krzemionki można również dodać krzemianów wapnia i wapno-magnezji, wolastonitu, piroksenu oraz amfiboli i podobnych materiałów. Krzemionki można dodawać w postaci piasku, piaskowca, kwarcytu, serpentynu,

żużla i t. d., należy jednak zwracać uwagę, aby surowce te były stosunkowo wolne od topników czynnych, a zwłaszcza tlenku glinu. Dopuszczalna jest również obecność 5 — 15% magnezji, o ile jest ona potrzebna do osiągnięcia skutecznego stosunku zasady do kwasu.

Jako środki ustalające można zastosować rudę chromową, apatyt, rudę żelazną, rudę manganową, opilki lub wiórki żelazne, zasadowe żużle wielkopiecowe i beseмеровskie, fosforany, fluorki, borany lub ich mieszaniny. Ilość środka ustalającego może się wahać w szerokich granicach, zależnie od rodzaju użytego środka, wymaganego wyniku oraz poszczególnych ilości wapna i krzemionki, zawartych w materiale ogniotrwałym. Rudę chromową stosuje się najkorzystniej w mniejszych proporcjach, a opilki lub wiórki żelazne w większych. Stosunek ten waha się zwykle w granicach od 1 do 8%, lecz zawartość ta może również być zarówno mniejsza, jak i większa. Często korzystne wyniki daje zastosowanie mieszaniny środków ustalających, np. tlenku żelaza z rudą chromową lub fosforanem.

Ruda chromowa okazała się szczególnie korzystną jako środek zupełnie spalający się, ponieważ doskonale przyspiesza reak-

cję między składnikami, nadaje produktowi stałość pod względem chemicznym oraz nadaje mu właściwość nieulegania uwodnianiu, jak również zapobiega rozkładowi podwójnego krzemianu wapnia w temperaturze około 675°C.

W celu otrzymania tych zasadowych materiałów ogniotrwałych surowce łączy się w takiej ilości, aby otrzymać produkt o proporcji zasady do kwasu, mieszczącej się w określonych granicach. W celu ułatwienia reakcji, mających miejsce podczas wypalania, surowe składniki i środki ustalające poddaje się najkorzystniej przed wypalaniem miałkiemu zmieleniu i dokładnemu zmieszaniu. Następnie wypalanie produktu może nastąpić w piecu obrotowym,

opalanym olejem lub węglem, lub w inny odpowiedni sposób. Ze względu na większą ogniotrwałość klinkierów lepiej jest stosować wyższą temperaturę wypalania niż zwykle. Niektóre klinkiery wypala się korzystnie w temperaturze około 1500°C, a inne — o większej ogniotrwałości — w wyższych temperaturach. Szereg bardzo ogniotrwałych klinkierów otrzymano w temperaturach 1650 — 1760°C.

Poniższe przykłady podają poszczególne składy chemiczne materiałów ogniotrwałych i sposoby ich otrzymywania. O wielkiej ogniotrwałości tych materiałów może świadczyć fakt, że po wypaleniu w temperaturze 1650°C żaden z nich nie wykazywał zeszklania ani stopienia.

Nr	Skład	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CrO ₃	Skuteczny stosunek zasady do kwasu
1.	82,2% dolomitu, 6,0% rudy chromowej, 11,8% piasku.	41.25	20.60	30.15	1.80	1.80	4.45	2.02
2.	70,5% dolomitu, 4,5% rudy chromowej, 25,0% serpentynu.	34.80	17.35	41.30	1.85	1.50	3.25	2.07
3.	87,15% dolomitu, 3,50% wiórków lub opiłków żelaznych, 9,35% piasku.	45.25	16.40	31.55	6.35	0.45	—	2.77
4.	50,3% wapniaka, 7,5% rudy chromowej, 42,2% serpentynu.	44.70	22.45	23.25	2.55	2.15	4.90	1.98
5.	51,7% wapniaka, 25,9% dolomitu, 7,5% rudy chromowej, 14,9% piasku.	56.05	24.70	10.30	2.10	1.70	5.25	2.22
6.	83,7% dolomitu, 1,0% rudy chromowej, 3,0% wiórków lub opiłków żelaznych, 12,3% piasku.	42.05	21.00	30.25	5.50	0.50	0.75	2.03

Nr	Skład	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CrO ₃	Skuteczny stosunek zasady do kwasu
7.	73,75% wapniaka, 21,25% talku, 5,0% wiórków lub opiłków żelaznych.	42.55	14.65	37.40	5.30	0.10	—	2.96
8.	76,65% dolomitu, 17,35% talku, 6,00% rudy chromowej.	38.00	17.40	36.70	1.90	1.55	4.35	2.22
9.	82,5% dolomitu, 0,5% rudy chromowej, 17,5% piasku.	40.70	28.90	29.25	0.35	0.40	0.40	1.47
10.	87,7% dolomitu, 5,0% wiórków lub opiłków żelaznych, 7,3% piasku.	45.70	13.00	31.90	8.95	0.45	—	3.43
11.	66,54% dolomitu, 13,00% żużla, 20,55% serpentynu.	38.85	15.60	36.20	6.55	0.85	—	2.53

Z powyższego wynika, że niektóre z materiałów ogniotrwałych, obecnie używanych i zawierających głównie pewną proporcjonalną ilość wapna, jak np. materiały ogniotrwałe wytworzone z dolomitu, można w znacznym stopniu ulepszyć pod względem odporności na uwodnianie oraz ich ogniotrwałości przez uregulowanie równowagi między składnikami zasadowymi i kwaśnymi w powyżej opisany sposób.

Wiadomo, że cementy hydrauliczne zawierają wapno oraz krzemionkę w określonych proporcjach, lecz cementy te zasadniczo różnią się pod względem swych właściwości od produktów opisanych powyżej. Na przykład ich użyteczność zależy w znacznym stopniu od tego, czy posiadają one zdolność łatwego uwodniania się, a w tym celu nie muszą one być chemicznie ustalone w przepisany sposób. Następnie zawartość w cementach magnezji, która jest

stosunkowo obojętna, jest uważana za szkodliwą, podczas gdy w produktach według wynalazku nadaje jej się możliwą obojętność, a jej obecność jest korzystna w celu otrzymania pewnych pożądaných właściwości produktu. Nadto duża ogniotrwałość cementu mogłaby być szkodliwa, ponieważ w znacznym stopniu mogłaby zwiększyć koszt jego wypalania i często dawałaby pośledniejszy produkt, wskutek czego właśnie tlenek glinu i inne środki topnikowe wprowadza się ostrożnie do surowej mieszaniny cementowej, przy czym nie usiłuje się usunąć mieszaniny ciał eutektycznych oraz mieszaniny ciał posiadających lub dających niski punkt topliwości.

Wyrób cegieł lub innych przedmiotów z materiałów ogniotrwałych o powyżej podanym ostatecznym składzie przedstawia się w następujący sposób. Palony dolomit o składzie np. 55% CaO, 35,5% MgO,

2% SiO_2 , 3% R_2O_3 , dający 4,5% straty przy wypalaniu, miele się na mialko i dokładnie się miesza z mialko zmielonym piaskiem i środkiem ustalającym, np. rudą chromową. Zamiast palonego dolomitu można użyć innego palonego materiału wapiennego, np. wapienka dolomitowego. Mieszaninę dokładnie się miele w obecności lepiszcza bezwodnego, np. tłuszczu, oleju, smoły drzewnej lub pogazowej i t. d., które pokrywa powłoką wszystkie cząsteczki składników, które następnie formuje się w celu nadania im żądanego kształtu. Gdy potrzebna jest ochrona przed zlepianiem się kształtek ze sobą lub gdy wypalenie przedmiotu wymaga znacznego czasu, ukształtowany przedmiot zanurza się w kompozycji woskowej. Przedmioty wypala

się następnie w jakimkolwiek piecu, zwykle używanym przy wyrobie ogniotrwałych przedmiotów kształtowanych, w powyżej podanej temperaturze. Przy przyrządzaniu produktu do formowania dodaje się pewną ilość środka wypełniającego, ażeby ułatwić wypalenie lepiszcza bez jego rozpryskiwania się (rozśadzania, pęknięcia). Środek wypełniający mogą stanowić wypalone materiały ogniotrwałe, takie jak magnezyt dolomitowy, przepalone materiały ogniotrwałe wapienno-krzemionkowe, magnezyty klinkierowe, chemicznie traktowane rudy chromowe i podobne. Środek wypełniający powinien jednak posiadać ostateczny skład, zasadniczo opisany powyżej i przedstawiony w poniższych przykładach.

Nr	Skład								Skuteczny stosunek zasady do kwasu
		CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		
1.	53,1% palonego dolomitu o ziarnistości 40,	41.45	20.75	28.55	3.00	3.40	2.85	2.00	
	12,7% piasku o ziarnistości 100,								
	4,2% rudy chromowej o ziarnistości 200,								
	30,0% ustalonego tłucznia dolomitowego o ziarnistości 8.								
2.	52,4% palonego dolomitu o ziarnistości 40,	34.55	17.30	38.70	2.75	3.40	3.20	2.04	
	13,4% piasku o ziarnistości 100,								
	4,2% rudy chromowej o ziarnistości 200,								
	30,0% ustalonego tłucznia magnezytowo-dolomitowego o ziarnistości 8,								
3.	67,25% palonego dolomitu o ziarnistości 40,	43.50	15.50	29.50	2.55	7.45	1.50	2.73	
	10,75% piasku o ziarnistości 100,								
	3,0% rudy chromowej o ziarnistości 200,								
	4,0% wiórków lub opiłków żelaznych o ziarnistości 100,								
	15,0% ustalonego tłucznia dolomitowego o ziarnistości 8.								

Ziarnistość 100 oznacza, że materiał był przesiany przez sito o 100 oczkach na $6,4 \text{ cm}^2$, ziarnistość 40 = sito o 40 oczkach na $6,4 \text{ cm}^2$ i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Materiał ogniotrwały, zasadniczo nie wiążący się z wodą (nieulegający uwodnieniu), znamienny tym, że zawiera głównie wapno, magnezję i krzemionkę oraz środek stabilizujący, np. rudę chromową, i posiada stosunek zasady do kwasu w granicach od 1,40 do 3,90, przy zawartości nie mniej niż 5% magnezji oraz nie mniej od 46% i nie więcej niż 92% wapna razem z krzemionką.

2. Sposób wyrobu cegieł z materiału według zastrz. 1, znamienny tym, że miałko zmielony wypalony materiał dolomitowy, krzemionkę i środek ustalający dokładnie miesza się ze sobą i z lepiszczem bezwodnym, po czym kształtuje się w formie i wypala.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że cegłę ukształtowaną lub podobną kształtkę pokrywa się przed jej wypalaniem powłoką z wosku.

Norman Percy Pitt.
Arthur Clarence Halferdahl.
Frank Eugene Lathe.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.