

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236015**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410851**

(22) Data zgłoszenia: **31.12.2014**

(51) Int.Cl.

**C04B 35/03 (2006.01)**

**C04B 35/48 (2006.01)**

**C04B 35/64 (2006.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania wyrobów ogniotrwałych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**04.07.2016 BUP 14/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.11.2020 WUP 19/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

**ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE  
SPÓŁKA AKCYJNA, Ropczyce, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JACEK SZCZERBA, Kraków, PL**

**DOMINIKA MADEJ, Skała, PL**

**MIROSŁAW BUĆKO, Kraków, PL**

**ARTUR BRADECKI, Tarnów, PL**

**PAWEŁ STOCH, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Elżbieta Postolek**

**PL 236015 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów ogniotrwałych z masy magnezjowo-perowskitowo-węglowej znajdujących zastosowanie w przemyśle hutniczym z przeznaczeniem do budowy obmurzy pieców i urządzeń grzewczych oraz kadzi odlewniczych.

Znany jest powszechnie sposób wytwarzania materiałów ogniotrwałych magnezjowo-cyrkonowych ( $\text{MgO-ZrO}_2$ ) oraz magnezjowo-cyrkonowych z tlenkiem wapnia ( $\text{MgO-CaZrO}_3$ ) dla przemysłu cementowego z półproduktów takich jak: spiekany lub topiony klinkier magnezjowy oraz stabilizowany jonami wapnia lub magnezu tlenek cyrkonu lub syntetyczny spiekany lub topiony cyrkonian wapnia. Wyroby z cyrkonianem wapnia, dodawanym w ilości nie przekraczającej 25% masowych wypalane są w atmosferze utleniającej w zakresie temperatur od 1600 do około 1700°C.

Znany z polskiego opisu patentowego PL 135693 B1 sposób wytwarzania wyrobów magnezytowo-węglowych i magnezytowo-spinelowo-węglowych, w którym do masy magnezytowej lub magnezytowo-spinelowej dodaje się od 5 do 35% masowych węgla w postaci grafitu lub koksu przygotowanego na drodze wspólnego przemiału z dodatkiem do 15% żelaza lub jego stopów oraz kwasu fosforowego i/lub borowego i/lub soli w ilości do 8% w przeliczeniu na  $\text{P}_2\text{O}_5$  lub  $\text{B}_2\text{O}_5$ , a także żywicę lub mieszaninę żywic w dowolnym stosunku. Korzystnie jako substancję wiążącą dodaje się do masy żywice fenolowe chemoutwardzalne i/lub termoutwardzalne i/lub termoplastyczne w ilości od 1,5 do 9% masowych.

Z innego polskiego opisu patentowego PL 172270 B1 znany jest sposób wytwarzania wyrobów ogniotrwałych magnezytowo-węglowych wiązanych żywicą syntetyczną, w którym klinkier magnezytowy o różnym uziarnieniu miesza się z roztworem żywicy nowolakowej w ilości do 2,5% masowych, substancją węglonośną w ilości 5–15% masowych, sypką żywicą nowolakową w ilości do 1% masowych oraz urotropiną lub izocyjanianem w ilości do 0,4% masowych, przy czym zachowuje się ściśle określoną kolejność dozowania poszczególnych składników. Z uzyskanej przez wymieszanie masy formuje się wyroby, które po wysuszeniu poddaje się procesowi koksowania.

Z kolei z polskiego opisu patentowego PL 148388 B1 znany jest sposób wytwarzania wyrobów ogniotrwałych magnezytowo-węglowych z klinkieru magnezytowego, koksu syntetycznego o uziarnieniu poniżej 5 mm w ilości 5–30% masowych oraz pierwiastków łatwo utleniających się lub ich beztlenowych związków w ilości 2–40% masowych w stosunku do ilości koksu z dodatkiem żywicy organicznej. Z uzyskanej masy formuje się wyroby i suszy je w temperaturze 120–350°C, a następnie impregnuje mieszaniną pochodzenia karbochemicznego lub petrochemicznego i wygrzewa w temperaturze max. 600°C. W polskim opisie patentowym PL 150475 B1 ujawniono sposób wytwarzania wyrobów magnezjowo-węglowych, który polega na wprowadzeniu do mieszaniny, zawierającej grafit płatkowy lub koks metalurgiczny, żywicę organiczną, ewentualnie klinkier magnezytowy, antyutleniaczy, co najmniej 5% masowych ogniotrwałego kruszywa magnezjowo-węglowego i/lub magnezjowo-grafitowego uzyskanego ze złomu tego typu materiałów. Następnie z przygotowanej masy formuje się wyroby, suszy i ewentualnie nasycy substancją węglonośną w procesie próżniowo-ciśnieniowym.

Ponadto z chińskiego opisu patentowego CN 101759229 A znany jest sposób wytwarzania ogniotrwałych tworzyw magnezjowych z cyrkonianem wapnia dla przemysłu cementowego. Z cyrkonianu wapnia o uziarnieniu 0–3,5 mm, otrzymanego w procesie jednoczesnej syntezy i spiekania tlenku cyrkonu z wodorotlenkiem wapnia w temperaturze 1600–1680°C oraz z tlenku magnezu o uziarnieniu 1–4 mm, 0–1 mm i 0–0,088 mm i odpadu z przemysłu papierniczego sporządza się masę, z której następnie formuje w kolejnym etapie kształtki, suszy i wypala w temperaturze 1600–1650°C.

W amerykańskim opisie patentowym US 4431745 znany jest sposób wytwarzania masy na ogniotrwałe tworzywa magnezjowo-węglowe z surowców: spiekane klinkieru magnezjowego w ilości 60–97% masowych, surowca węglonośnego w ilości 3–40% masowych oraz żywicy, smoły lub paku, ewentualnie z dodatkiem antyutleniaczy w postaci proszków metali Al i Si, z której formuje się wyroby i podaje obróbce termicznej.

Sposób wytwarzania wyrobów ogniotrwałych według wynalazku, w którym z masy ogniotrwałej, zawierającej klinkier magnezjowy, substancję węglonośną, a także żywicę formuje się wyroby, polega na tym, że masę sporządza się z następujących składników: klinkieru magnezjowego spiekane i/lub topionego o ziarnistości max. 6 mm w ilości 50–95% masowych, klinkieru perowskitowego topionego i/lub spiekane o uziarnieniu max. 3 mm, zawierające ewentualnie antyutleniacz w postaci węgla cyrkonu, w ilości do 15% masowych, żywicy syntetycznej w ilości 2–5%, substancji węglonośnej w ilości 3–50%, przy czym mieszaninę składników miesza się na gorąco, po czym z tak przygotowanej masy

formuje się wyroby, suszy i poddaje jednostopniowej obróbce termicznej w temperaturze do 600°C. Jako klinkier perowskitowy stosuje się wysokoogniotrwały cyrkonian wapnia otrzymywany metodą topienia lub spiekania z kalcynatu, pochodzącego z wstępnego etapu prażenia kamienia wapiennego z tlenkiem cyrkonu ewentualnie z grafitem w elektrycznym piecu łukowym w atmosferze redukującej zapewniającej równoczesne powstanie składnika nietlenkowego.

Jako żywicę syntetyczną stosuje się żywicę fenolowo-formaldehydową ciekłą i/lub stałą.

Jako substancje węglonośne stosuje się grafit płatkowy i/lub stały pak węglowy.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać wyroby o wysokiej trwałości użytkowej, zwłaszcza podwyższonej odporności na utlenianie, bardzo dobrej przewodności cieplnej, bardzo dobrej odporności na wstrząsy cieplne oraz bardzo dobrej odporności na korozję chemiczną, zwłaszcza na działanie żuźla stalowego.

#### Przykład 1.

Do sporządzenia masy magnezjowo-perowskitowo-węglowej wiązanej żywicą syntetyczną wykorzystano klinkier magnezjowy topiony o zawartości MgO > 97% masowych we frakcjach ziarnowych z zakresu od 0 do 6 mm, klinkier magnezjowy spiekany o zawartości MgO > 97,5% masowych we frakcjach ziarnowych od 0 do 2,5 mm, topiony cyrkonian wapnia z węglikiem cyrkonu o frakcji ziarnowej 1–3 mm, grafit płatkowy, stały pak węglowy, żywicę fenolowo-formaldehydową stałą i ciekłą o udziale poszczególnych składników podanych w tabeli 1. Surowce: klinkier magnezjowy spiekany i topiony oraz topiony cyrkonian wapnia mieszano na gorąco z roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej i stałym pakiem węglowym. Następnie do masy dodano grafit płatkowy i żywicę stałą w postaci proszku. Z tak przygotowanej masy formowano wyroby na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 120 MPa stosując trój-krotne odpowietrzanie, po czym suszono w temperaturze 180°C przez 18 godzin, po czym poddano je obróbce termicznej w temperaturze 600°C.

Tabela 1.

Surowiec	Ilość w % masowych
Klinkier magnezjowy topiony o uziarnieniu 0 - 6 mm	64,0
Klinkier magnezjowy spiekany o uziarnieniu 0 - 2,5 mm	15,2
Cyrkonian wapnia topiony, zawierający ZrC o uziarnieniu 1 - 3 mm	9,7
Grafit płatkowy	8,0
Stały pak węglowy	0,4
Żywica fenolowo-formaldehydowa ciekła	1,8
Żywica fenolowo-formaldehydowa proszkowa	0,9

#### Przykład 2.

Do sporządzenia masy magnezjowo-perowskitowo-węglowej wiązanej żywicą syntetyczną wykorzystano topiony klinkier magnezjowy o zawartości MgO > 97% masowych we frakcjach ziarnowych z zakresu 0–6 mm, klinkier magnezjowy spiekany o zawartości MgO > 97,5% masowych we frakcjach ziarnowych 0–2,5 mm, topiony cyrkonian wapnia, zawierający węgiel cyrkonu o frakcji ziarnowej 0–1 mm, grafit płatkowy, stały pak węglowy, żywicę fenolowo-formaldehydową stałą i ciekłą o udziale poszczególnych składników podanych w tabeli 2. Surowce: klinkier magnezjowy spiekany i topiony oraz topiony cyrkonian wapnia miesza się na gorąco z roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej i stałym

pakiem węglowym, a następnie do masy dodaje się grafit płatkowy i żywicę fenylovo-formaldehydową stałą w postaci proszku. Z masy zaformowano kształtki ogniotrwałe pod ciśnieniem 120 MPa stosując trzykrotne odpowietrzanie, po czym wysuszono je w temperaturze 180°C przez 18 godzin i poddano obróbce termicznej w temperaturze 600°C.

Tabela 2

Surowiec	Ilość w % masowych
Klinkier magnezjowy topiony o uziarnieniu 0 - 6 mm	64,0
Klinkier magnezjowy spiekany o uziarnieniu 0 - 2,5 mm	15,2
Cyrkonian wapnia topiony z ZrC o uziarnieniu 0 - 1 mm	9,7
Grafit płatkowy	8,0
Pak stały węglowy	0,4
Żywica fenylovo-formaldehydowa ciekła	1,8
Żywica fenylovo-formaldehydowa proszkowa	0,9

Wyroby wytworzone sposobem według wynalazku wykazują właściwości podane w tabeli 3.

Tabela 3.

Parametr	Tworzywo otrzymane według przykładu 1	Tworzywo otrzymane według przykładu 2
Porowatość otwarta [%]	6,4	6,9
Porowatość otwarta po koksowaniu [%]	12,1	13,5
Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	3,03	2,98
Gęstość pozorna po koksowaniu [g/cm <sup>3</sup> ]	2,93	2,87
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	44,05	50,50
Wytrzymałość na ściskanie po koksowaniu [MPa]	27,90	27,90

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów ogniotrwałych, w którym z masy, zawierającej klinkier magnezjowy, substancję węglonośną, a także żywicę, formuje się wyroby, **znamienny tym**, że masę sporządza się z następujących składników: klinkieru magnezjowego spiekanego i/lub topionego o ziarnistości max. 8 mm w ilości 50–95% masowych, klinkieru perowskitowego topionego i/lub spiekanego o uziarnieniu max. 3 mm, zawierający antyutleniacz w postaci węgla cyrkonu, w ilości do 15% masowych, żywicy syntetycznej w ilości 2–5%, substancji węglonośnej w ilości 3–50%, przy czym mieszaninę składników miesza się na gorąco, po czym z tak przygotowanej masy formuje się wyroby, suszy i poddaje jednostopniowej obróbce termicznej w temperaturze do 600°C, przy czym jako klinkier perowskitowy stosuje się wysokoogniotrwały cyrkonian wapnia otrzymywany metodą topienia lub spiekania z kalcynatu, pochodzącego z wstępnego etapu prażenia kamienia wapiennego z tlenkiem cyrkonu z grafitem w elektrycznym piecu łukowym w atmosferze redukującej zapewniającej równoczesne powstanie składnika nietlenkowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę syntetyczną stosuje się żywicę fenolowo-formaldehydową ciekłą i/lub stałą.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję węglonośną stosuje się grafit płatkowy i/lub stały pak węglowy.