



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 395 418 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1213/88

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 35/66**
C04B 35/68

(22) Anmeldetag: 9. 5.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1992

(45) Ausgabetag: 28.12.1992

(30) Priorität:

9. 6.1987 DE 303596 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

MAGNESITWERK AKEN GMBH
D-0-4372 AKEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KUNSTHARZGEBUNDENER, KOHLENSTOFFHALTIGER FEUERFESTER ERZEUGNISSE

(57) Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren feuerfester Erzeugnisse, die ihren Einsatz in Konvertern, Pfannen, Elektroschmelzöfen sowie in Hochtemperaturaggregaten finden.

Aufgabe der Erfindung ist es, durch ein geeignetes energiesparendes und aufwandminimierendes Herstellungsverfahren ein Einatmen von toxischen Schwefel- und Teergasen auszuschließen und eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Erzeugnisqualität zu gewährleisten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Herstellungsverfahren gelöst, bei dem 80 bis 100 % eines flüssigen Kunstharzes auf die vorgemischte Mittel- und Grobfraktion einer feuerfesten Komponente dosiert und so vermischt werden, daß eine homogene Masse entsteht.

Dem Gemisch wird partikulär in Reihe ein Kohlenstoffträger, eine feuerfeste Feinkomponente und ein pulverförmiges Kunstharz zudosiert, wobei das Gemisch nach jeder Zugabe homogenisiert wird.

AT 395 418 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kunstharzgebundener, kohlenstoffhaltiger, feuerfester Erzeugnisse, die ihren Einsatz in Konvertern, Pfannen, Elektroschmelzöfen sowie in Hochtemperaturaggregaten finden.

Aus der Literatur sind verschiedene Methoden für die Herstellung feuerfester Steine oder anderer Formkörper bekannt. Diese waren bisher ausreichend, um feuerfeste Erzeugnisse mit bestimmten Eigenschaftswerten zu erhalten. Mit der Einführung von kohlenstoffgebundenen Erzeugnissen reichten die bestehenden Technologien nicht mehr aus, um qualitativ hochwertige Erzeugnisse herzustellen. Um die geforderten Eigenschaftswerte zu erreichen, wurde zu einem Heißmischprozeß mit Grobkornvorwärmung in einem gesonderten Aggregat und anschließender Heißverformung übergegangen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der hohe Energieaufwand. Außerdem treten bei diesem Verfahren preßtechnische Probleme bei Kohlenstoffgehalten größer 5 % auf. Je höher der Kohlenstoffgehalt, um so geringer wird die Preßbarkeit der Masse. Weitere Nachteile, wie die Entstehung toxischer Teer- und Schwefeldämpfe beim Misch- und Preßvorgang und das Erweichen der Formkörper im Aufheizprozeß führten zum Übergang auf die Kunstharzbindung. So wird in der DE-OS 3146 866 ein hitzebeständiges Material mit einem Phenol-Formaldehyd-Harzbindemittel beschrieben, welches nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt werden kann, wie es für pechgebundene hitzebeständige Materialien verwendet wird. Nachteilig ist dabei die Zugabe von Wasser zur Erreichung einer geeigneten Konsistenz.

In der US-PS 4 248 638 wird eine Methode zur Herstellung eines Magnesia-Kohlenstoffsteins beschrieben, worin ein Novolak-Phenolharz aufwendig in einem Lösungsmittel gelöst wird und anschließend ein Härtemittel zugesetzt wird. Ein ähnliches Verfahren enthält die DE-OS 2 806 506, wobei ebenfalls Novolakphenolharz als Bindemittellösung angewendet wird. Als nachteilig zeigt sich bei nach diesen Methoden hergestellten Produkten eine sehr geringe Festigkeit der Formkörper nach dem Abformen, was die Weiterverarbeitung erschwert. Verbesserungen dieser Nachteile sind in der EP-A-158 895 dargestellt, die bereits Möglichkeiten der Anwendung eines Gemisches von Phenolharzen vom Novolaktyp und vom Rosoltyp aufzeigt. Auf das Herstellungsverfahren wird dabei nicht näher eingegangen, wobei aber ausgesagt wird, daß das für die optimalen Eigenschaftswerte der Erzeugnisse von großer Bedeutung ist. Nachteilig bei dieser Lösung ist wiederum die Verwendung von Wasser zur Herstellung einer preßfähigen Masse.

Ziel der Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für kohlenstoffhaltige, feuerfeste Erzeugnisse zu schaffen, das eine Inhalation von toxischen Schwefel- und Teergasen ausschließt, den Energie- und Produktionsaufwand minimiert und eine breite Erzeugnispalette bei verbesserter Erzeugnisqualität ermöglicht.

Aufgabe der Erfindung ist es, durch ein geeignetes energiesparendes und aufwandsminimierendes Herstellungsverfahren, ein Einatmen von toxischen Schwefel- und Teergasen auszuschließen und eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Erzeugnisqualität zu gewährleisten. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Herstellungsverfahren gelöst, bei dem 80 ... 100 % eines flüssigen Kunstharzes auf die vorgemischte Mittel- und Grobkornfraktion einer feuerfesten Komponente dosiert und so vermischt werden, daß eine homogene Masse entsteht. Diesem Konglomerat aus großer feuerfester Komponente und Kunstharz wird partikulär in Reihe ein Kohlenstoffträger, eine feuerfeste Feinkomponente und ein pulverförmiges Kunstharz zugegeben, wobei nach jeder Zugabe eine Homogenisierung erfolgt. Diesem Gemisch aus feuerfesten Roh- und Zuschlagstoffen wird anschließend das restliche flüssige Kunstharz beigemengt und nochmals homogenisiert. Der gesamte Dosier- und Mischvorgang erfolgt bei Temperaturen von maximal 30 °C, was ein Arbeiten ohne gesundheitsgefährdende Gase ermöglicht. Das Gemisch wird bei einem spezifischen Preßdruck von größer gleich 100 MPa zu Formkörpern abgeformt. Die abgeformten Formkörper werden maximal 20 Stunden einem Härtingsprozeß unterzogen. Entsprechend der Spezifik der abgeformten Erzeugnisse erfolgt die Härtung beginnend bei 80 °C bis maximal 200 °C, wobei entweder ein ein- oder zweistufiges Härten der Formkörper möglich ist. Die einstufige Härtung findet bei Temperaturen von 160 ... 200 °C, die zweistufige Härtung in der 1. Stufe bei 80 ... 100 °C und in der 2. Stufe bei 160 ... 200 °C statt. Die in diesem Temperaturbereich stattfindenden chemischen Reaktionen des Kunstharzes bewirken eine vollständige Aushärtung des Produktes und verleihen ihm entsprechende Eigenschaften. Bei dem zum Einsatz kommenden flüssigen Kunstharz handelt es sich um ein Phenol-Formaldehydharz vom Rosoltyp, dessen B-Zeit maximal 2,5 Minuten, vorzugsweise 1 bis 2 Minuten, beträgt. Unter der B-Zeit ist die Zeit zu verstehen, die ein Phenolharz benötigt, um aus dem flüssigen Zustand bei einer Temperatur von 150 °C irreversibel in einen gelatineartigen Zustand überzugehen. Bei dem zum Einsatz kommenden pulverförmigen Kunstharz handelt es sich um ein Phenol-Formaldehydharz vom Novolaktyp, dessen Fließstrecke 20 bis 70 mm, vorzugsweise 30 bis 50 mm, beträgt. Unter der Fließstrecke ist die Strecke zu verstehen, die eine zu Tabletten verpreßte Probe eines festen Phenolharzes auf einer 60° geneigten Platte bei 125 °C bis zur Härtung zurücklegt.

Der Kohlenstoffgehalt des Kohlenstoffträgers muß mindestens 80 % betragen. Gegenüber den herkömmlichen Technologien zur Fertigung kohlenstoffhaltiger, feuerfester Produkte, die eine Verarbeitungstemperatur von ca. 150 °C beim Misch- und Formgebungsprozeß erfordern, stellt das erfindungsgemäße Verfahren eine Minimierung des Produktionsaufwandes dar. Durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Mischtechnologie und den Einsatz

eines niedrig-viskosen Kunstharzes wird eine äußerst homogene Preßmasse erreicht, was sich einerseits auf die Verarbeitbarkeit wie auch auf die Qualität des Endproduktes positiv auswirkt.

Die Erfindung soll nachfolgend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

5 1. Beispiel

Dieses Beispiel betrifft ein Verfahren zur Herstellung kunstharzgebundener, kohlenstoffhaltiger, feuerfester Formkörper mit einem Restkohlenstoffgehalt von 15 %.

Der Dosier- und Mischvorgang erfolgte bei Raumtemperatur und wird übersichtshalber tabellarisch dargestellt

10

Zugabe von	Mischdauer
1. Mittel- und Grobfraction eines synthetischen Magnesits	30 s
2. 80 % flüssiges Kunstharz	60 s
15 3. fester Kohlenstoffträger	120 s
4. Feinfraction eines synthetischen Magnesits	180 s
5. pulverförmiges Kunstharz	90 s
6. Rest des flüssigen Kunstharzes	180 s

20

Die Mittel- und Grobfractionen des synthetischen Magnesits lagen im Bereich 0,1 ... 1,0 mm,
1,0 ... 3,15 mm,
3,15 ... 5,0 mm.

25

Die Feinkomponente des synthetischen Magnesits liegt im Bereich kleiner 0,1 mm. Bei dem flüssigen Kunstharz handelt es sich um ein Phenol-Formaldehydharz des Resoltyps, dessen B-Zeit 2 min. bei 150 °C betrug. Bei dem pulverförmigen Kunstharz kam ein Phenol-Formaldehydharz des Novolaktyps zum Einsatz, das eine Fließstrecke von 50 mm besaß.

30

Der feste Kohlenstoffträger enthielt 90 % Kohlenstoff. Die hergestellte Preßmasse wurde mit einem spezifischen Preßdruck von 140 MPa zu feuerfesten Formkörpern abgeformt. Die feuerfesten Formkörper wurden nachfolgend einem zweistufigen Aushärtungsregime in der 1. Stufe von 4 Stunden bei 90 °C und in der 2. Stufe von 4 Stunden bei 180 °C unterzogen. Einschließlich Aufheizung und Abkühlung belief sich der gesamte Aushärtprozeß auf 16 Stunden. Die hergestellten feuerfesten Formkörper weisen folgende charakteristische Eigenschaften auf:

35

. MgO-Gehalt (an geglühter Substanz bestimmt)	mind. 96,5 %
. Rohdichte	mind. 2,85 g/cm ³
. offene Porosität	kl. 5 %
. Kaltdruckfestigkeit	mind. 30 MPa
40 . Restkohlenstoffgehalt	mind. 15 %

2. Beispiel

Das Beispiel betrifft ein Verfahren zur Herstellung kunstharzgebundener, kohlenstoffhaltiger, feuerfester Formkörper mit einem Restkohlenstoffgehalt von 6 % auf der Basis eines Gemisches verschiedener Sintermagnesite. Der Dosier- und Mischvorgang erfolgte bei Raumtemperatur und wird übersichtshalber tabellarisch dargestellt.

45

Zugabe von	Mischdauer
50 1. Mittel- und Grobfraction eines Sintermagnesits	20 s
2. 100 % flüssiges Kunstharz	120 s
3. fester Kohlenstoffträger	120 s
4. Feinfraction eines Sintermagnesits B	180 s
55 5. pulverförmiges Kunstharz	180 s

AT 395 418 B

Die Mittel- und Grobfraktion des Sintermagnesits A lag im Bereich 0,1 ... 1,0 mm und 1,0 ... 3,15 mm. Die Feinfraktion des Sintermagnesits B lag im Bereich kleiner 0,1 mm. Als flüssiges Kunstharz kam ein Phenol-Formaldehydharz des Resoltyps zum Einsatz, dessen B-Zeit 2 min. bei 150 °C betrug. Als pulverförmiges Kunstharz kam ein Phenol-Formaldehydharz des Novolaktyps zum Einsatz, das eine Fließstrecke von 50 mm besaß. Der feste Kohlenstoffträger enthielt 95 % Kohlenstoff. Die hergestellte Preßmasse wurde mit einem spezifischen Preßdruck von 140 MPa zu feuerfesten Formkörpern abgeformt.

Die feuerfesten Formkörper wurden nachfolgend einem zweistufigen Aushärtregime in der 1. Stufe von 4 Stunden bei 80 °C und in der 2. Stufe von 4 Stunden bei 170 °C unterzogen. Einschließlich Aufheizung und Abkühlung belief sich der gesamte Aushärtprozeß auf 16 Stunden. Die hergestellten feuerfesten Formkörper weisen folgende charakteristische Eigenschaften auf:

. MgO-Gehalt (an geglühter Substanz bestimmt)	mind. 90 %
. Rohdichte	mind. 2,90 g/cm ³
. offene Porosität	kl. 6 %
. Kaltdruckfestigkeit	mind. 80 MPa
. Restkohlenstoffgehalt	mind. 6 %

3. Beispiel

Das Beispiel betrifft ein Verfahren zur Herstellung kunstharzgebundener, kohlenstoffhaltiger, feuerfester Formkörper mit einem Restkohlenstoffgehalt von 10 % auf der Basis von synthetischem Magnesit und Schmelzmagnesit. Der Dosier- und Mischvorgang erfolgte bei Raumtemperatur und wird übersichtshalber tabellarisch dargestellt.

Zugabe von	Mischdauer
1. Mittel- und Grobfraktion eines Schmelzmagnesits	20 s
2. 100 % flüssiges Kunstharz	120 s
3. fester Kohlenstoffträger	120 s
4. Feinfraktion eines synthetischen Magnesits	160 s
5. pulverförmiges Kunstharz	150 s

Die Mittel- und Grobfraktion des Schmelzmagnesits lag im Bereich 0,1 ... 1,0 mm
1,0 ... 3,15 mm
und 3,15 ... 5,0 mm.

Die Feinfraktion des synthetischen Magnesits lag im Bereich kleiner 0,1 mm. Der feste Kohlenstoffträger enthielt 90 % Kohlenstoff.

Als flüssiges Kunstharz kam ein Phenol-Formaldehydharz des Resoltyps zum Einsatz, dessen B-Zeit 2 min. bei 150 °C betrug. Als pulverförmiges Kunstharz kam ein Phenol-Formaldehydharz des Novolaktyps zum Einsatz, das eine Fließstrecke von 50 mm besaß. Die hergestellte Preßmasse wurde mit einem spezifischen Preßdruck von 160 MPa zu feuerfesten Formkörpern abgeformt. Die feuerfesten Formkörper wurden nachfolgend einem einstufigen Aushärtregime 6 Stunden bei 180 °C unterzogen. Einschließlich Aufheizung und Abkühlung belief sich der Aushärtprozeß auf 14 Stunden. Die hergestellten feuerfesten Formkörper weisen folgende charakteristische Eigenschaften auf:

. MgO-Gehalt (an geglühter Substanz bestimmt)	mind. 96 %
. Rohdichte	mind. 2,95 g/cm ³
. Offene Porosität	kl. 4 %
. Kaltdruckfestigkeit	mind. 50 MPa
. Restkohlenstoffgehalt	mind. 10 %

Der Vergleich der Ausführungsbeispiele zeigt, daß nach dem Verfahren kunstharzgebundene, kohlenstoffhaltige, feuerfeste Formkörper unterschiedlicher Rohstoffbasis und Kombinationen mit variablen Restkohlenstoffgehalten hergestellt werden können.

Weiterhin genießt dieses Verfahren bis auf das Aushärten den Vorzug, daß es bei Raumtemperatur realisierbar ist und so ein Arbeiten ohne gesundheitsgefährdende Gase und Dämpfe ermöglicht wird.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zur Herstellung kunstharzgebundener, kohlenstoffhaltiger, feuerfester Erzeugnisse auf der Grundlage feuerfester Rohstoffe, wie Sintermagnesite, synthetische Magnesite, Schmelzmagnesite, Dolomite, $MgO-Al_2O_3$ -Spinelle, Recyclingmaterial sowie Kombinationen dieser Rohstoffe, **gekennzeichnet dadurch**, daß 80 bis 100 % eines flüssigen Kunstharzes auf die vorgemischte Mittel- und Grobkornfraktion einer feuerfesten Komponente dosiert und homogen vermischt werden, diesem Konglomerat partikulär in Reihe ein Kohlenstoffträger, eine feuerfeste Feinkomponente und ein pulverförmiges Kunstharz zudosiert wird, wobei das Gemisch nach jeder Zugabe homogenisiert wird und durch Zugabe des restlichen flüssigen Kunstharzes (20 bis 0 %) und anschließendem homogenen Vermischen eine preßfähige Masse entsteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Mischprozeß bei Temperaturen von maximal 30 °C durchgeführt wird; die hergestellte Masse im Preßprozeß bei einem spezifischen Preßdruck von größer/gleich 100 MPa zu Formkörpern verpreßt wird und der sich anschließende Härtingsprozeß maximal 20 Stunden beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formkörper in maximal zwei Stufen gehärtet werden, wobei die 1. Stufe im Temperaturbereich von 80 bis 100 °C und die 2. Stufe im Temperaturbereich von 160 bis 200 °C liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formkörper in einer Stufe bei Temperaturen von 160 bis 200 °C gehärtet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als flüssiges Kunstharz ein Phenol-Formaldehydharz vom Resoltyp zum Einsatz kommt, dessen B-Zeit bei 150 °C maximal 2,5 min., vorzugsweise 1 bis 2 min. beträgt und als pulverförmiges Kunstharz ein Phenol-Formaldehydharz vom Novolaktyp zum Einsatz kommt, dessen Fließstrecke 20 bis 70 mm, vorzugsweise 30 bis 50 mm, beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der feste Kohlenstoffträger mindestens 80 % Kohlenstoff enthält.

40

45

50

55