



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **275 664 A1**4(51) C 04 B 35/64
C 04 B 35/04
C 04 B 35/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 320 106 7

(22) 26.09.88

(44) 31.01.90

(71) VEB Magnesitwerk Aken, Dessauer Landstraße 61, Aken/Elbe, 4372, DD

(72) Kneschke, Götz, Dr.-Ing.; Müller, Dieter, Dipl.-Ing.; Eckert, Manfred, Dipl.-Ing.; Zschoge, Thomas; Krawulsky, Roland, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Massen

(55) feuerfeste Massen, feuerfeste Steine, Feuerfestkomponente, basische Spinelle Dreikornversatz, Temperaturwechselbeständigkeit, Sintermagnesia

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Massen und Steinen auf der Basis eines Dreikornversatzes mit einer zusätzlichen oxidischen Feuerfestkomponente und einem Bindemittel. Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von basischen Spinellerzeugnissen auf der Basis einer hochreinen Sintermagnesia während des Steinbrandes. Die Erfindung besteht in einer Oberflächenmodifizierung des Grobkornes im Dreikornversatz und der allgemeinen chemischen Formel RO mittels mindestens einer dichten und feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente der allgemeinen chemischen Formel R_2O_3 in einer Einkorn- bis Zweikornschicht mittels eines Bindemittels durch Mischen beider Komponenten und Härtung. Dadurch wird ein größerer Spinellgehalt in der feuerfesten Masse erreicht, wodurch besonders die Temperaturwechselbeständigkeit und das spezifische Verschleißverhalten deutlich verbessert bzw. besser angepaßt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Massen und Steinen auf der Basis eines Versatzes, bestehend allgemein aus einem Dreikorngemisch von Grobkorn, Mittelkorn und Feinkorn einer oxidischen Feuerfestkomponente und einem Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß eine Oberflächenmodifizierung des Grobkornes im Dreikorngemisch mittels mindestens einer dichten und feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente erfolgt, wobei diese feinkörnige oxidische Feuerfestkomponente in einer Einkorn- bis Zweikornschicht mittels eines Bindemittels durch Mischen auf das Grobkorn aufgetragen und gehärtet wird, wonach die Zugabe der restlichen Körnungen des Dreikorngemisches, das Mittelkorn und Feinkorn, zum modifizierten Grobkorn als Masseversatz mit einem Standard-Bindemittel erfolgt, zu einer anwendbaren Masse verarbeitet oder zu einem feuerfesten Stein gepreßt und gebrannt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Feuerfestkomponente für das Dreikorngemisch des Versatzes ein Oxid der allgemeinen chemischen Formel RO eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als feinkörnige oxidische Feuerfestkomponente ein Spinellbildner der allgemeinen Formel R_2O_3 eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als feinkörnige oxidische Feuerfestkomponente ein Spinell der allgemeinen chemischen Formel $RO \cdot R_2O_3$ eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Korngrößenverhältnis von Grobkorn des Dreikorngemisches bei einer mittleren Korngröße von 3,0mm zur feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente mindestens 10:1 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel für die Oberflächenmodifizierung des Grobkorns des Dreikorngemisches mittels mindestens einer feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente vorzugsweise einer wäßrigen Lösung von Mono-Aluminiumphosphat, einer wäßrigen Lösung von Mono-Chrom-Aluminiumphosphat oder Sulfitablauge in Anteilen bis maximal 2,0Ma.-% angewendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächliche Härtung des mit mindestens einer feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente und Bindemittel modifizierten Grobkorns des Dreikorngemisches im Mischer kurzzeitig durch Einspülen von Heißluft, vorzugsweise aus Abluft der Brennaggregate, in den Mischer erfolgt.
8. Feuerfester Stein nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß aus der feuerfesten Masse durch Formgebung und Brennen ein feuerfester Stein erhalten wird, in dem das Grobkorn des Dreikorngemisches mit einem nichtstöchiometrischen Spinellsaum der allgemeinen Formel $RO \cdot R_2O_3$ umhüllt ist und dieser Spinellsaum wiederum antellig als Bindeglied zu dem Mittelkorn und Feinkorn des Dreikorngemisches des Versatzes darstellt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Massen und Steinen auf der Basis eines Versatzes, bestehend allgemein aus einem Dreikorngemisch von Grobkorn, Mittelkorn und Feinkorn einer oxidischen Feuerfestkomponente sowie einer weiteren oxidischen Feuerfestkomponente und einem Bindemittel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In den letzten 25 Jahren setzten sich in der Feuerfest-Industrie auf dem Gebiet der basischen feuerfesten Erzeugnisse folgende Entwicklungstendenzen und Erzeugnisse durch:

1. Hochbrandtechnik bei chromerzhaltigen Magneslasteinen u. a. mit dem Ziel eines hohen Anteils an Spinellbindung $MgO \cdot Cr_2O_3$.
2. Simultansinter der Österreichisch-amerikanischen Magnesit AG Radenthein Österreich, bei dem die Spinellbindung zwischen Chromerz und Magnesit bereits im Sinterstadium erzeugt wird.
3. Chromerz-Magnesia-Sinter (MC-Sinter) nach DD 50474; DE 297570; GB 1148312; DE-OS 1671203; DE-AS 2255517 auf der Basis eines feingemahlten Chromerz-Magnesia-Gemisches mit dem Ziel der Auflösung der Cr_2O_3 -haltigen Materialien im MgO (Periklas), d. h. einer vollständigen Umsetzung zu Spinell entsprechend dem Cr_2O_3 -Angebot.
4. Spinellsinter $MgO \cdot Al_2O_3$ (MA) auf der Basis chemisch reiner Ausgangsstoffe und daraus hergestellte feuerfeste MA-Spinellsteine nach DE-OS 3532228, DE 3617170.

5. MA-Spinellsteine aus chemisch reiner Sintermagnesia und Al_2O_3 mit einer Spinellbildung während des Steinbrandes. Dabei besteht die bisherige Verfahrensweise in einem Mischen allgemein eines Dreikorngemisches von Grobkorn, Mittelkorn und Feinkorn aus einem dichten MgO-Sinter mit feinkörnigem Al_2O_3 und einem üblichen Bindemittel. Die nach dem Pressen und Brennen erhaltenen MA-Spinellsteine zeigen deutliche Vorteile gegenüber den klassischen Magnesia- oder Magnesiochromerzsteinen, besonders in bezug auf die Temperaturwechselbeständigkeit. (Vergleiche hierzu P. Bartha: Eigenschaften von Periklasspinellsteinen und ihre Beanspruchung in Zementdrehöfen und M. Kimura, Y. Yasuda, H. Nishio: Development of magnesia spinell bricks for rotary cement kilns in Japan. Vorträge des XXVI. Internationalen Feuerfest-Kolloquium 1983 Aachen, Bundesrepublik Deutschland; Preprint Seite 326-343 und Seite 344-378) Die Aufnahmefähigkeit der Al_2O_3 -Komponente durch das Dreikorngemisch des dichten MgO-Sinters bei der Hochtemperaturreaktion ist dabei begrenzt, da neben der Spinellbildung der Dichtbrand des Steines erreicht werden muß. Als nachteilig hat sich weiterhin erwiesen, daß diese Verfahrensweise zu einem relativ unelastischem Gefüge führt, wodurch der Gewinn an Temperaturwechselbeständigkeit begrenzt ist. Zusätzlich tritt ein deutlicher Verlust bei der Heißbiegefestigkeit, gemessen bei 1500°C, gegenüber einem reinen Magnesiatein auf.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die direkte Herstellung von feuerfesten Massen und Steinen auf Spinellbasis aus seinen Ausgangskomponenten während des Brandes. Dies ist von verfahrenstechnischem und ökonomischem Vorteil, wenn ausschließlich hochreine Sintermagnesia verfügbar ist. Gleichzeitig wird eine Qualitätsverbesserung, besonders der Temperaturwechselbeständigkeit und der Heißbiegefestigkeit angestrebt. Dagegen wäre die Herstellung eines Spinellsinters als Zwischenprodukt, sei es auf der Basis von $MgO \cdot Cr_2O_3$ oder $MgO \cdot Al_2O_3$ mit zusätzlichen aufwendigen Verfahrensschritten verbunden, was zu einem Erzeugnis führen würde, dessen Herstellungskosten über denen der Haltbarkeitsgewinne liegen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Massen und Steinen auf der Basis eines Versatzes, bestehend allgemein aus einem Dreikorngemisch von Grobkorn, Mittelkorn und Feinkorn einer oxidischen Feuerfestkomponente sowie einer weiteren oxidischen Feuerfestkomponente und einem Bindemittel zu entwickeln, bei dem zwischen den zwei oxidischen Feuerfestkomponenten eine örtlich und zeitlich gesteuerte Hochtemperaturreaktion abläuft, wodurch eine gezielte Ausbildung bestimmter feuerfester Eigenschaften möglich wird, die für den Einsatz in Industrieöfen mit feuerfester Zustellung in Hinblick auf eine Verbesserung der Haltbarkeit und damit der Betriebsdauer der Industrieöfen von Bedeutung sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Oberflächenmodifizierung des Grobkornes im Dreikorngemisch des Versatzes mittels mindestens einer dichten und feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente erfolgt, wobei diese feinkörnige oxidische Feuerfestkomponente in einer Einkorn- bis Zweikornschicht mittels eines Bindemittels durch Mischen auf das Grobgut aufgetragen und gehärtet wird, wonach die Zugabe der restlichen Körnungen des Dreikorngemisches, das Mittelkorn und Feinkorn, zur modifizierten Grobkorn als Steinversatz mit einem Standard-Bindemittel erfolgt, zu einer anwendbaren Masse verarbeitet oder zu einem feuerfesten Stein gepreßt und gebrannt wird.

Das Dreikorngemisch des Versatzes besteht dabei hauptsächlich aus einer Feuerfestkomponente eines Oxides der allgemeinen chemischen Formel RO und die feinkörnige oxidische Feuerfestkomponente hauptsächlich aus einem Spinellbildner der allgemeinen chemischen Formel R_2O_3 oder einem Spinell der allgemeinen chemischen Formel $RO \cdot R_2O_3$. Dabei ist das Korngrößenverhältnis von Grobkorn des Dreikorngemisches bei einer mittleren Korngröße von 3,0 mm zur feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente mindestens 10:1 einzustellen. Das für die Oberflächenmodifizierung des Grobkorns mittels mindestens einer feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente erforderliche Bindemittel ist vorzugsweise eine wäßrige Lösung von Mono-Aluminiumphosphat, eine wäßrige Lösung von Mono-Chrom-Aluminiumphosphat oder Sulfitablauge in Anteilen bis maximal 2,0 Ma.-%. Das Aushärten des Bindemittels erfolgt unmittelbar im Mischer durch kurzzeitiges Einspülen von Heißluft, vorzugsweise aus Abluft der Brennaggregate, in den Mischer.

Aus diesen erfindungsgemäßen Verfahrensschritten resultiert eine feuerfeste Masse, aus der durch Formgebung und Brennen ein feuerfester Stein erhalten wird, in dem das Grobkorn des Dreikorngemisches mit einem nichtstöchiometrischen Spinellsaum der allgemeinen Formel $RO \cdot R_2O_3$ umhüllt ist und dieser Spinellsaum wiederum anteilig das Bindeglied zu dem Mittelkorn und Feinkorn des Dreikorngemisches des Versatzes darstellt, mit daraus resultierenden hochwertigen feuerfesten Eigenschaften in bezug auf Temperaturwechselbeständigkeit und speziellem Verschleißverhalten.

Die genannten erfindungsgemäßen Maßnahmen führen zu dem wichtigen Ergebnis, daß die Spinellbildung bei der Hochtemperaturreaktion an der wirksamsten Stelle im Masseversatz erfolgt, bevor der endgültige Dichtbrand des Steines erreicht wird. Dabei werden maximale Eigenschaften für die Heißbiegefestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit bei Erhalt eines elastischen Gefüges erreicht, wie es beispielsweise für die Brenn- und Übergangszone in Zementdrehöfen oder für die Unteröfen von Glasschmelzwannen erforderlich ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Als Basisversatz wird ein Dreikorngemisch

	Versatz	Versatz 2
Grobkorn 1-5 mm mit	50 Ma.-%	30 Ma.-%
Mittelkorn 0-1 mm mit	17 Ma.-%	35 Ma.-%
Feinkorn kleiner 0,09 mm mit	33 Ma.-%	35 Ma.-%

mit der oxidischen Feuerfestkomponente hochreine Sintermagnesia mit einem MgO-Gehalt von 99,7 Ma.-% zugrunde gelegt. Die Versätze 1 und 2 sind Grundlage für die Herstellung von Magnesiamassen bzw. Magnesiateinen ohne Al₂O₃-Zusatz, indem jeweils die zwei Dreikornmische mit 1,7 Ma.-% Sulfitablauge in einem Mischer gemeinsam gemischt werden, danach werden beide Massen mit 100MPa vorgepreßt und bei größer 1700°C in einem Tunnelofen gebrannt. Die erhaltenen Gefüge- und thermomechanischen Eigenschaften sind in der Ergebnistabelle angeführt. (Spalten mit jeweils 0% Edelkorundgehalt) Wesentlich ist dabei, daß diese reinen M-Steine einen hohen Elastizitätsmodul bei niedriger Temperaturwechselbeständigkeit besitzen, eine allgemein bekannte Tatsache.

Beispiel 2

Auf der Grundlage der im Beispiel 1 angeführten Basisversätze mit den Versätzen 1 und 2 wird auf das Grobkorn Edelkorundkörnung von 0,08mm mit einem Al₂O₃-Gehalt von 99,5 Ma.-% zu 5 Ma.-% und 8 Ma.-%, bezogen auf die Masse des Gesamtversatzes, mittels 1,5 Ma.-% (Versatz 1) bzw. 1,0 Ma.-% (Versatz 2), bezogen auf die Masse des Grobkorns, Mono-Aluminiumphosphat aufgetragen. Dies erfolgt in einem Mischer, in dem das Magnesiegrobkorn mit dem Mono-Aluminiumphosphat als wäßrige Lösung Al (H₂PO₄)₂ · xH₂O benetzt und unmittelbar danach mit der feinen Edelkorundkörnung umhüllt wird. Nach einer Lagerung von 10min härtet das Bindemittel aus und die Versätze können im Mischer wie Beispiel 1 mit Magnesiamittel- und feinkorn sowie 1,7 Ma.-% Sulfitablauge gemischt werden. Die Lagerkapazität zur Aushärtung ist im Mischer auf 2 min verkürzbar, wenn heiße Abluft mit einer Temperatur von 200°C in den Mischer eingeblasen wird. Damit liegt die erfindungsgemäße feuerfeste Masse vor und sie kann im Ausbau des Verfahrens durch Pressen und Brennen gemäß Beispiel 1 zu feuerfesten Steinen verarbeitet werden.

Die Gefüge- und thermomechanischen Eigenschaften der Temperaturwechselbeständigkeit durch eine Reduzierung des Elastizitätsmoduls, verursacht durch die Spinellbildung MgO · Al₂O₃ hauptsächlich im Kontaktbereich zwischen dem mit Edelkorund umhüllten Magnesiegrobkorn sowie anteilig zu dem Magnesiamittel- und feinkorn sowie der Heißbiegefestigkeit. Durch das erfindungsgemäße Verfahren bleibt ein elastisches Gefüge erhalten, im Gegensatz zu einem starken Gefüge, das sich einstellt, wenn die Edelkorundkörnung nur im Dreikornmisch untermischt wird, wobei die Temperaturwechselbeständigkeits- und die Heißbiegefestigkeitswerte deutlich unter und die der Formänderung über denen nach dem vorgeschlagenen neuen Verfahren liegen.

Der Grund für eine Begrenzung der feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente auf eine Einkorn- bzw. Zweikornschicht auf dem Grobkorn besteht einerseits in der begrenzten Reaktionszeit während des Hochtemperaturbrandes und andererseits in der geforderten hohen Maßhaltigkeit der feuerfesten Erzeugnisse. In der nachstehenden Tabelle sind die Masseanteile von Einkornschichten von Edelkorund der mittleren Korngrößen von 0,09mm und 0,28mm auf Magnesia-Grobkorn 1-5mm für den Idealfall Kugel unter Berücksichtigung einer hexagonalen und kubischen Flächenkoordination berechnet worden. Für die tatsächliche unregelmäßige Kornform sind diese Werte mit einem Faktor von 2,0 bis 2,5 zu multiplizieren: Einkornschicht von Edelkorund - Feinkorn auf Magnesia-Grobkorn in Ma.-%

Korngröße	Korngröße Feinkorn mm	
Grobkorn mm	0,09	0,28
	hexagonale Flächenkoordination	
1,0	9,9	32,1
2,0	4,8	15,8
3,0	3,2	10,3
4,0	2,4	7,6
5,0	1,9	6,0
	kubische Flächenkoordination	
1,0	8,8	29,2
2,0	4,2	14,1
3,0	2,8	9,1
4,0	2,1	6,7
5,0	1,7	5,3

Ergebnistabelle für Beispiel 1 und 2:

Versatz-Nr.	1			2		
	0	5	8	0	5	8
Edelkorundgehalt Ma.-%						
Gesamtporosität %	17,9	18,3	18,7	16,7	18,3	17,3
Porenvolumen cm ³ /g mittlerer	0,061	0,064	0,060	0,056	0,062	0,059
Porenradius mm	5,0	9,0	7,0	4,0	7,0	7,0
KDFN/mm ²	35,0	31,0	32,0	46,0	46,9	45,7
E-Modul N/mm ²	59 000	25 700	13 400	67 500	29 100	15 800
TWB 950 °C						
H ₂ O-Abschreckung	2,3	6,5	9,3	3,5	10,0	10,5
HBFN/mm ² 1500 °C	3,5	3,1	3,3	4,9	4,6	4,6

Beispiel 3

Auf das Grobkorn des nach Beispiel 1 angeführten Basisversatzes als Dreikorngemisch mit dem Versatz 1 wird auf das Magnesia-Grobkorn 10 Ma.-% und einer Korngröße von 95 Ma.-% kleiner 0,083 mm mittels 1,8 Ma.-% Mono-Chromaluminiumphosphat, bezogen jeweils auf die Masse des Grobkorns, aufgetragen. Die Aushärtung dieses Gemisches erfolgte im Mischer mittels heißer Abluft mit einer Temperatur von 200°C in 2 min. Die erfindungsgemäße feuerfeste Masse wird durch Zumischen des Magnesiamittel- und -feinkorns erreicht.

In gleicher Weise ist zu verfahren, wenn anstelle des Chromoxids der vorgesehene Spinell $MgO \cdot Cr_2O_3$ als feinkörnige oxidische Feuerfestkomponente auf das Magnesia-Grobkorn aufgetragen wird.

Beispiel 4

Auf das Grobkorn des nach Beispiel 1 angeführten Basisversatzes als Dreikorngemisch mit dem Versatz 2 wird auf das Magnesia-Grobkorn in der Reihenfolge

- 8 Ma.-% Edelkorund der Korngröße 0,28 mm
- 3 Ma.-% Tonerde der Korngröße 100 Ma.-% kleiner 0,04 mm

bezogen auf den Feststoff des Gesamtversatzes, in einem Mischer aufgetragen, indem das Grobkorn mit 1,7 Ma.-% Sulfatablage der Dichte $1,25 \text{ g/cm}^3$ benetzt und danach in der oben genannten Reihenfolge weiter verfahren wird. Die anschließende Härtung erfolgt mit heißer Abluft von 200°C über 4 min im Mischer, der sich dann das Zumischen der Magnesiamittel- und -feinkörnigkeit anschließt.

Die Erfindung hat gegenüber dem Stand der Technik wesentliche Vorteile, die darin bestehen, daß ein größerer Spinellgehalt in der feuerfesten Masse bzw. im Stein erreichbar ist, wodurch schwerpunktmäßig die Temperaturbeständigkeit und Heißbiegefestigkeit maximal verbessert werden, ohne daß nachteilige Gefügeelastizitäts- und Maßhaltigkeitsänderungen beim Hochtemperaturbrand eintreten, wie es bei einer einfachen Untermischung der feinkörnigen oxidischen Feuerfestkomponente der Fall wäre.