



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8001436**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de vervaardiging van vuurvaste ongebrande stenen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C04B35/04, C04B35/68, C04B41/28.
- ⑦1 Aanvrager: Magnesital-Feuerfest GmbH. te Oberhausen, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8001436.
- ②2 Ingediend 11 maart 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 16 maart 1979.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2910309 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 18 september 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 28.763

Werkwijze voor de vervaardiging van vuurvaste ongebrande stenen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van vuurvaste, ongebrande stenen op basis van magnesiet of dolomiet voor het bekleden van smelthouders, in het bijzonder convertors en elektrosmeltovens, 5 waarbij het gesinterde uitgangsmateriaal met teer of pek wordt gemengd, uit het mengsel stenen worden gevormd en de stenen worden getemperd.

Tijdens het temperen wordt het overwegende gedeelte van de in de teer of het pek aanwezige vluchtige bestandde- 10 len daaruit verwijderd. In de steen wordt een koolstofskelet gevormd waarbij de hoogte van het koolstofgehalte (rest-koolstofgehalte) de bestandheid tegen verslakken en de houdbaarheid van de stenen bij het gebruik in de smelthouders in aanzienlijke mate mede bepaalt.

15 Daar de toevoeging van teer of pek aan het gesinterde uitgangsmateriaal - bepaald door problemen bij de vormgeving van de stenen - naar boven is beperkt ontbrak het niet aan pogingen het rest-koolstofgehalte op een andere wijze te vergroten. Zo heeft men aan het gesinterde uit- 20 gangsmateriaal naast teer of pek vaste koolstof, bijvoorbeeld in de vorm van roet of grafiet, toegevoegd. De vaste koolstofdragers in fijnverdeelde vorm beïnvloeden echter de persbaarheid van de stenen negatief.

Daardoor worden de ruwe dichtheid en de schijnbare 25 poreusheid, die een maat voor de weerstand tegen infiltratie van slakken zijn, alsmede de druksterkte in de koude vergeleken met getemperde stenen die met teer zijn gebonden verslechterd.

Zo heeft een met teer gebonden, getemperde steen met 30 een rest-koolstofgehalte van 4,5 gew.% een ruwe dichtheid van ongeveer $3,04 \text{ g/cm}^3$, een schijnbare poreusheid van ongeveer 7,0 % en een druksterkte in de koude van meer dan 35 N/mm^2 .

Indien bij een dergelijke steen door toevoegen van 35 vaste koolstof het rest-koolstofgehalte tot 5,5 gew.% wordt vergroot, daalt de ruwe dichtheid tot $3,0 \text{ g/cm}^3$, de schijn-

800 14 36

bare poreusheid stijgt tot 10 % en de druksterkte in de koude daalt tot ongeveer 30 N/mm².

Voorts is beschreven dat ter vergroting van het koolstofgehalte met teer gebonden stenen met vloeibare teer
 5 dienen te worden besproeid of bestreken of in teer te worden gedompeld. Door deze wijze van bekleden, die vóór de temperbehandeling moet worden uitgevoerd, kan het koolstofgehalte slechts in de buitenste steenlagen in geringe mate worden vergroot (Duits "Offenlegungsschrift" 15 71 411, in
 10 het bijzonder blz. 6, tweede alinea en conclusie 12).

Voorts is bekend met teer of pek gebonden dolomiet-/magnesiet-stenen bij 300°C en onder een overdruk van 20 ato te temperen en de stenen enige keren met teer of oliën te impregneren. Vervolgens worden de stenen op 500 - 600°C ver-
 15 hit onder een overdruk van 20 ato. Door deze thermische nabehandeling onder overdruk ontwijken nagenoeg alle vluchtige koolwaterstoffen uit de steen, waardoor de steen een gedeelte van de elasticiteit daarvan verliest en gevoelig wordt voor grote temperatuurverschillen tijdens het gebruik
 20 in smeltovens (Duits octrooischrift 12 06 778, 5de kolom, voorbeeld 2).

Aan de uitvinding lag het probleem ten grondslag een werkwijze voor de vervaardiging van vuurvaste stenen op basis van magnesiet of dolomiet te verschaffen, waarmee
 25 het rest-koolstofgehalte van de stenen kan worden vergroot en de stenen zelf een verbeterde bestandheid tegen verslaken en dus een vergrote houdbaarheid bij het gebruik in smelthouders hebben.

Het probleem wordt volgens de werkwijze van de uitvinding opgelost doordat voor het bereiken van een rest-koolstofgehalte van ten minste 5,5 gew.% de volgende maatregelen worden getroffen:

- a) de met teer of pek gebonden stenen worden na de temperbehandeling tot een zodanig hoge temperatuur verhit dat
 35 de kerntemperatuur in de stenen 190 tot 230°C, bij voorkeur 195 tot 210°C, is en dat de oppervlaktetemperatuur van de stenen niet meer dan 20°C, bij voorkeur 10°C boven de kerntemperatuur ligt,
- b) de verhitte stenen worden in een vacuumketel aan een
 40 onderdruk van kleiner dan 30 mm kwikdruk, bij voorkeur

- 15 tot 10 mm kwikdruk, gedurende meer dan 4 minuten, bij voorkeur 6 tot 8 minuten onderworpen,
- c) de stenen worden in de vacuümketel met boven de verwerkingstemperatuur verhit^{te} pek geïmpregneerd, doordat men
- 5 bijvoorbeeld het verhitte pek in de vacuümketel laat stromen en de vacuümketel daarmee laat vollopen,
- d) vervolgens wordt de druk in de vacuümketel op 3 tot 6 ato, bij voorkeur 4,5 tot 5,5 ato verhoogd.

Het voor het impregneren gebruikte pek dient daarbij

10 doelmatig op een 100° tot 140°C, bij voorkeur 110° tot 130°C boven de verwerkingstemperatuur van het pek liggende temperatuur te worden verhit.

Voor het impregneren van de stenen wordt volgens een andere bijzonderheid van de uitvinding een grootmoleculig

15 pek met een verwekingspunt boven 70°C, bij voorkeur boven 80°C, met een gehalte aan in chinoline onoplosbare bestanddelen kleiner dan 3 gew.%, bij voorkeur kleiner dan 1,5 gew.% (chinoline: reagens ter bepaling van de hoeveelheid hars in pek) en een verkoksingsgraad volgens Conradson

20 (volgens DIN 51551) van meer dan 40 %, bij voorkeur meer dan 45 % gebruikt. Onder grootmoleculig pek wordt pek verstaan dat overwegend bestanddelen met een groot molecuulgewicht in het bijzonder groter dan 170 bevat.

Door het impregneren volgens de uitvinding van met

25 pek of teer gebonden, getemperde stenen kunnen onder handhaving van de voorgeschreven procesomstandigheden in de gereede stenen rest-koolstofgehalten van ten minste 5,5 gew.% alsmede een ruwe dichtheid van meer dan 3,12 g/cm³, een schijnbare poreusheid van ongeveer 1,0 % en een druk-

30 sterkte in de koude van meer dan 50 N/mm² worden bereikt.

Vergeleken met stenen op basis van gelijke uitgangsmaterialen die echter slechts met pek of teer zijn gebonden en zijn getemperd, zijn de verbeteringen in de houdbaarheid van de volgens de uitvinding vervaardigde stenen maxi-

35 maal 25 %. Aangenomen kan worden dat de verbeteringen in de houdbaarheid op grond van de volgende punten worden bereikt:

De stenen hebben, bepaald door het grotere rest-koolstofgehalte, een grotere bestandheid tegen verslakken. Zij

40 zijn - tengevolge van de aanwezigheid van vloeibare fasen

tijdens het verhitten - elastischer.

Tijdens het impregneren verkrijgen de stenen een dunne oppervlaktelaag van daaraan hechtend pek. Deze laag werkt als mogelijkheid tot rekking tijdens het verhitten, daar
 5 alle vuurvaste materialen bij een temperatuurverhoging onder invloed van warmte uitzetten, hetgeen in een extreem geval hoge spanningen kan veroorzaken, zodat afbarstingen optreden. Dit betekent dat de volgens de uitvinding vervaardigde stenen geen extra uitzettingsvoegen vereisen en zonder
 10 uitzettingstussenlagen kunnen worden gelegd.

Door de nog in de stenen aanwezige vluchtige bestanddelen van het volgens de uitvinding voor het impregneren gebruikte pek, die bij een gebruik van de stenen met voortschrijdende, ten opzichte van het koude gedeelte van de betreffende steen beschouwde temperatuurstijging zich ver-
 15 plaatsen naar het warme vlak, wordt in de grenslaag tussen het materiaal van de stenen en het vloeibare medium (staal en slak) een buffer van dampen gevormd, die het binnendringen van vloeibare componenten verhindert of vermindert.

20 In het volgende wordt de uitvinding aan de hand van uitvoeringsvoorbeelden geïllustreerd:

Voorbeeld I

Ongeveer 94 gew.% gesinterd magnesiet (MgO -gehalte ongeveer 96 gew.%) werd met ongeveer 3,0 gew.% teer (verwe-
 25 kingspunt boven 75°C , destillatierest bij 360°C meer dan 90 gew.%, koolstofgehalte volgens Conradson meer dan 40 gew.%) en ongeveer 3,0 gew.% koolstof bevattende toevoegsels gemengd.

De massa werd onder een druk van 1200 kg/cm^2 bij een
 30 temperatuur van ongeveer 135°C tot stenen gevormd. Vervolgens werden de stenen bij ongeveer 320°C 15 uren getemperd, waarbij het overwegende gedeelte van de in de teer aanwezige vluchtige bestanddelen werd verwijderd. De rest-koolstof van de getemperde stenen was ongeveer 4,5 gew.%, de
 35 ruwe dichtheid ongeveer $3,04 \text{ g/cm}^3$, de schijnbare poreusheid ongeveer 7 % en de druksterkte in de koude ongeveer 35 N/mm^2 .

Na het temperen werden de stenen als voorbereiding van het impregneren met teer op een zodanig hoge temperatuur
 40 verhit dat de kerntemperatuur in de stenen 200°C was. De

800 14 36

oppervlaktetemperatuur van de stenen lag niet meer dan 10°C boven de kerntemperatuur. Daarna werd de impregnering van de stenen met pek onder een verminderde druk van 10 mm kwikdruk in 6 minuten uitgevoerd. Vervolgens werd de druk in de ketel 5 korte tijd op 5 ato verhoogd. Het grootmoleculige pek had een verwekingspunt van ongeveer 85°C , een gehalte aan in chinoline onoplosbare bestanddelen van ongeveer 1,5 gew.% en een verkooksingsgraad volgens Conradson van ongeveer 50 %.

De rest-koolstof van de vervaardigde stenen, die na de 10 afkoeling ter verzending gereed waren was 5,5 gew.%, de ruwe dichtheid $3,12 \text{ g/cm}^3$, de schijnbare poreusheid ongeveer 1,0%, waarbij het verschil tussen rand en kern minder dan 0,5 was en de druksterkte in de koude was groter dan 50 N/mm^2 .

Bij gebruik van de stenen in een blaasconvector voor 15 het blazen van boven met zuurstof werd een houdbaarheid van 480 charges bereikt, bij een gemiddeld gewicht van de charges van 255 t staal. Vergeleken daarmee hadden stenen op basis van gelijke uitgangskomponenten, echter zonder naderhand uitgevoerde impregnering volgens de uitvinding, slechts 20 een houdbaarheid van 410 charges. Dit betekent een verbetering van de houdbaarheid van ongeveer 15 %.

Bij gebruik van de stenen in een blaasconvector voor het blazen van beneden via de bodem daarvan werd een houdbaarheid van ongeveer 320 charges bij een uitloopgewicht van 25 ongeveer 60 t staal bereikt. Vergeleken daarmee hadden stenen op basis van gelijke uitgangskomponenten, echter zonder een naderhand uitgevoerde impregnering volgens de uitvinding, slechts een houdbaarheid van 270 charges. Dit betekent een verbetering in de houdbaarheid van ongeveer 15 %.

30 Bij gebruik van de stenen in de slakkenzone van een elektrosmeltoven werd een houdbaarheid van 100 charges bij een charge-gewicht van telkens 100 t staal bereikt. Vergeleken daarmee hadden stenen op basis van gelijke uitgangskomponenten, echter zonder naderhand impregneren volgens de uitvinding, slechts een houdbaarheid van 80 charges. Dit betekent 35 een verbetering in de houdbaarheid van ongeveer 20 %.

Voorbeeld II

Ongeveer 35 gew.% gesinterd magnesiet (MgO -gehalte ongeveer 96 gew.%) en ongeveer 65 gew.% ijzerarm, dolomitisch 40 magnesiet (MgO -gehalte ongeveer 87 gew.%) werden met onge-

veer 3,0 gew.% teer (verwekingspunt boven 75°C , destillatierest bij 360°C meer dan 90 gew.%, koolstofgehalte volgens Conradson meer dan 40 gew.%) en ongeveer 3,0 gew.% koolstofdragers gemengd.

5 De massa werd onder een druk van 1200 kg/cm^2 bij een temperatuur van ongeveer 135°C tot stenen gevormd. Vervolgens werden de stenen bij ongeveer 320°C 15 uren getemperd, waarbij het overwegende gedeelte van de in de teer aanwezige vluchtige bestanddelen werd verwijderd.

10 Het rest-koolstofgehalte van de getemperde stenen was ongeveer 4,5 gew.%, de ruwe dichtheid ongeveer $2,98 \text{ g/cm}^3$, de schijnbare poreusheid ongeveer 9 %, de druksterkte in de koude ongeveer 30 N/m^2 .

De stenen werden zoals in voorbeeld I onder gelijke
15 procesomstandigheden onder verminderde druk met pek geïmpregneerd.

Het rest-koolstofgehalte van de verkregen stenen, die na de afkoeling voor verzending gereed waren, was ongeveer 5,6 gew.%, de ruwe dichtheid ongeveer $3,08 \text{ g/m}^3$, de schijnbare poreusheid ongeveer 1,8 %, het verschil in de schijnbare poreusheid tussen rand en kern kleiner dan 0,5 % en de druksterkte in de koude ongeveer 55 N/mm^2 .
20

Bij gebruik van deze stenen in een blaasconvector voor het blazen van boven met zuurstof met gemiddelde uitloopgewichten van ongeveer 200 t was de gemiddelde houdbaarheid in het algemeen ongeveer 450 charges, bij gebruik van de volgens de uitvinding behandelde stenen ongeveer 520 charges. Dit kwam overeen met een verbetering in de houdbaarheid van ongeveer 13 %.
25

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de vervaardiging van vuurvaste, ongebrande stenen op basis van magnesiet of dolomiet voor het bekleden van smelthouders, in het bijzonder convertors of
 5 elektrosmeltovens, waarbij het gesinterde uitgangsmateriaal met teer of pek wordt gemengd, uit het mengsel stenen worden gevormd en de stenen worden getemperd, m e t h e t k e n m e r k, dat men voor het bereiken van een rest-koolstofgehalte van ten minste 5,5 gew.% in het eindprodukt de
 10 volgende maatregelen treft:

- a) de met teer of met pek gebonden stenen worden na de temperbehandeling op een zodanig hoge temperatuur verhit dat de kerntemperatuur in de stenen 190 tot 230°C, bij voorkeur 195 tot 210°C, is en de oppervlaktetemperatuur
 15 niet meer dan 20°C, bij voorkeur 10°C boven de kerntemperatuur ligt,
- b) de verhitte stenen worden in een vacuumketel aan een onderdruk van minder dan 30 mm kwikdruk, bij voorkeur 15 tot 10 mm kwikdruk, gedurende meer dan 4 minuten, bij
 20 voorkeur 6 tot 8 minuten onderworpen,
- c) de stenen worden in de vacuumketel met een op een boven de verwekingstemperatuur liggende temperatuur verhit pek geïmpregneerd,
- d) de druk in de vacuumketel wordt daarna op 3 tot 6 ato, bij voorkeur 4,5 tot 5,5 ato verhoogd.
 25

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men het voor het impregneren gebruikte pek op een 100 tot 140°C, bij voorkeur 110 tot 130°C boven de verwekingstemperatuur liggende temperatuur verhit.

30 3. Werkwijze volgens conclusies 1 en/of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat men voor het impregneren van de stenen een grootmoleculig pek gebruikt met een verwekingspunt boven 70°C, bij voorkeur boven 80°C, een gehalte aan in chinoline onoplosbare bestanddelen kleiner dan 3 gew.%,
 35 bij voorkeur kleiner dan 1,5 gew.% en een verkooksingsgraad volgens Conradson van meer dan 40 %, bij voorkeur meer dan 45 %.

* * * * *