

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237719**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411127**

(51) Int.Cl.
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.02.2015**

(54)

**Sposób wytwarzania zwarteo wysokoogniotrwałego tworzywa
z masy perowskitowo-peryklazowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.08.2016 BUP 17/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.05.2021 WUP 10/21

(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
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
MAREK GRABOWY, Olchowa, PL
ARTUR BRADECKI, Tarnów, PL
KLAUDIA WIŚNIEWSKA, Poręba, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 237719 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zwartego wysokoogniotrwałego tworzywa z masy perowskitowo-peryklazowej, mającej zastosowanie do otrzymywania zwartego dozatora ceramicznego, stanowiącego istotny element z otworem przelotowym dozatorowego zestawu wylewowego do kadzi pośrednich.

Znany jest powszechnie sposób wytwarzania dozatorów ogniotrwałych na bazie tlenku cyrkonu częściowo stabilizowanego jonami wapnia lub magnezu. Takie tworzywa otrzymuje się z naturalnego dwutlenku cyrkonu, minerału o nazwie badeleit i kamienia wapiennego lub tlenku magnezu przez kalcynację oraz właściwe spiekanie w przedziale temperatur odpowiednio 900–1100°C oraz 1500–1700°C, a następnie prasowanie izostatycznie lub jednoosiowe odpowiednich kształtek i ich wypalanie w temperaturze 1500–1700°C.

Z chińskiego zgłoszenia CN103936442 A sposób produkcji wylewów ceramicznych do kadzi pośredniej z topionego tlenku cyrkonu, stabilizowanego jonami wapnia, magnezu i itru, gdzie jako surowce wykorzystuje się: topiony, jednoskośny tlenek cyrkonu, topiony tlenek cyrkonu, stabilizowany wapniem i itrem, wysokiej czystości aktywny tlenek magnezu i tlenek itru, które poddawane są homogenizacji w alkoholu poliwinylowym, granulacji, prasowaniu w temperaturze 120–150°C, a następnie wypalaniu w temperaturze 1600–1700°C. Otrzymane tworzywo charakteryzuje się gęstością pozorną wynoszącą 5,2 g/cm³ oraz porowatością otwartą poniżej 10%.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego CN103771871 A znana jest metoda wytwarzania ceramicznych wylewów cyrkonowych z masy cyrkonowej o różnym składzie granulometrycznym z dodatkiem tlenku glinu. Ze zhomogenizowanej masy o składzie: 26–28% masowych jednoskośnego ZrO₂ o uziarnieniu 0,5–5 μm, 38–42% masowych jednoskośnego ZrO₂ o uziarnieniu 6–25 μm, 16–18% masowych jednoskośnego ZrO₂ o uziarnieniu 26–60 μm, 6–8% masowych tlenku cyrkonu stabilizowanego jonami magnezu oraz 4–6% masowych materiału kompozytowego z układu ZrO₂-Al₂O₃ formuje się elementy metodą prasowania izostatycznego, suszy i wypala dwustopniowo w temperaturze 1740–1760°C.

Z amerykańskiego zgłoszenia US4989762 A znany jest sposób otrzymywania wylewu ceramicznego z otworem przelotowym, którego dolna część, kontaktująca się ze stopionym żużlem jest wykonana z klinkieru zawierającego regularny tlenek cyrkonu oraz cyrkonian wapnia w ilości 40–85% masowych, grafitu w ilości 10–30% masowych oraz krzemionki lub tlenku magnezu w ilości 1–15% masowych.

Wiadomo jest, że dodatek tlenku wapnia do mas ogniotrwałych hamuje zarastanie wylewów kadziowych związkami glinu przez tworzenie niskotopliwych glinianów wapnia, które zostają wymywane przez ciekły metal. Z opisu zgłoszenia US5902511 A znany jest skład masy ogniotrwałej, która zawiera cyrkonian wapnia w ilości od 20 do 75% masowych, grafit w ilości od 5% do 30% masowych oraz krzemek wapnia w ilości od 0,5 do 15% masowych.

Ponadto w japońskim rozwiązaniu JP2006068805 A ujawniono sposób wytwarzania wylewów zanurzeniowych, znajdujących zastosowanie w kadziach pośrednich, z klinkieru dolomitowego będącego źródłem tlenków CaO i MgO lub klinkieru dolomitowego i klinkieru magnezowego w ilości 60–97% masowych oraz tlenku cyrkonu w ilości 3–40% masowych. Dodatek do masy tlenku cyrkonu zwiększa odporność na korozję w kontakcie z ciekłą stalą.

W polskim opisie patentowym PL 212579 B1 ujawniono sposób wytwarzania zwartego tworzywa wysokoogniotrwałego, który polega na tym, że naturalny dolomit miesza się przez wspólny przemiał z tlenkiem cyrkonu, przy czym ilość wprowadzanych surowców jest taka, aby zapewniała przereagowanie całej ilości tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu do cyrkonian wapnia. Następnie z młewa formuje się brykiety lub kształtki, które wypala się w jednostopniowym procesie w temperaturze 1400–1800°C lub w dwustopniowym procesie wypalania. W pierwszym etapie wstępnie wypalanie przebiega w temperaturze do 1200°C, po czym powstały półprodukt miele do uziarnienia poniżej 0,2 mm, z młewa ponownie formuje brykiety lub kształtki, które wypala się w temperaturze 1400–1600°C.

Publikacja Jacek Szczerba i in. pt. „The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution”, *Ceramics International* Volume 36, Issue 2, March 2010 przedstawia analogiczne rozwiązanie jak w powyższym patencie, w której opisano proces otrzymywania wyrobów o dominującej zawartości cyrkonianu wapnia i peryklazu otrzymanych drogą dwustopniowego spiekania z mieszanin naturalnych dolomitów z technicznym tlenkiem cyrkonu.

Sposób wytwarzania zwarteo wysokoogniotrwałego tworzywa z masy perowskitowo-peryklazowej, według wynalazku, polega na tym, że dolomit o łącznej zawartości domieszek poniżej 0,2% masowych i techniczny tlenek cyrkonu, odważone w ilości zapewniającej pełne przereagowanie tlenku wapnia na cyrkonian wapnia i otrzymanie tworzywa o stosunku molowym tlenków $MgO:CaO:ZrO_2$ wynoszącym odpowiednio 1:1:1 – 1,01, miesza się przez wspólny przemiał, po czym z mlewa formuje się kształtki, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej. W pierwszym etapie obróbki kształtki poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 1000–1200°C, a w drugim kalcynat dolomitowo-cyrkonowy poddaje się wypalaniu w temperaturze od 1600°C do 1700°C lub topieniu w elektrycznym piecu łukowym w temperaturze powyżej 2050°C. Otrzymany półprodukt w postaci masy perowskitowo-peryklazowej wstępnie rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 2 mm, a następnie miele na mokro, a uzyskaną zawiesinę proszku, suszy i granuluje, po czym z granulatu formuje się na drodze prasowania jednoosiowego i ewentualnie dogęszczania izostatycznego elementy z otworem przelotowym, które wypala się jednostopniowo w temperaturze 1600–1700°C. Do zawiesiny proszku dodaje się masowo: lepiszcze w ilości 0,2–2,0%, środek poślizgowy w ilości 0,1–0,3% oraz plastyfikator w ilości 0,2–2,0%. Jako lepiszcze stosuje się alkohol poliwinylowy, ług posiarczynowy, melasę, dekstrynę, żywice roślinne, żywice syntetyczne, karboksymetylocelulozę. Jako środek poślizgowy stosuje się emulsję olejową, olej rycynowy, stearynian cynku. Jako plastyfikator stosuje się glicerynę, parafinę, wosk, ligniniany. W pierwszym etapie obróbki cieplnej czyli kalcynacji następuje rozkład termiczny dolomitu na tlenek wapnia i tlenek magnezu oraz wstępne przereagowanie powstałego tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu. Po tym procesie kalcynat dolomitowo-cyrkonowy zawiera głównie tlenek cyrkonu domieszkowany jonami wapnia lub magnezu, tlenek wapnia, tlenek magnezu oraz cyrkonian wapnia. Natomiast w wyniku drugiego etapu obróbki cieplnej, a mianowicie syntezy ogniowej otrzymuje się tworzywo spiekane lub topione zawierające głównie cyrkonian wapnia i tlenek magnezu oraz ewentualnie śladowe ilości regularnego ZrO_2 stabilizowanego jonami wapnia i/lub magnezu o korzystnej mikrostrukturze, zawierającej kryształy cyrkonianu wapnia i peryklazu z homogenicznie rozmieszczonymi kryształami ZrO_2 stabilizowanego jonami wapnia lub magnezu. Kryształy $CaZrO_3$ w tworzywie topionym przeważnie osiągają rozmiary rzędu 200–300 μm , a w tworzywie spiekany średnia wielkość kryształów cyrkonianu wapnia wynosi do około 50 μm .

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie zwarteo wysokoogniotrwałego wielofazowego tworzywa perowskitowo-peryklazowego na bazie topionego lub spiekaneo cyrkonianu wapnia, tlenku magnezu i ewentualnie tlenku cyrkonu stabilizowanego jonami wapnia i/lub magnezu, stanowiącego element ceramiczny z otworem przelotowym zestawu wylewowego dozatorowego do kadzi pośrednich. Tworzywo to charakteryzuje się doskonałymi właściwościami użytkowymi, związanymi z jego bardzo dobrą odpornością na działanie wysokiej temperatury i czynników chemicznych, jak również dobrą odpornością na wstrząsy cieplne.

P r z y k ł a d 1

Surowce w postaci dolomitu naturalnego o łącznej zawartości domieszek poniżej 0,2% masowych i technicznego tlenku cyrkonu w ilości zapewniającej otrzymanie masy o stosunku molowym tlenków $MgO:CaO:ZrO_2$ wynoszącym 1:1:1 miele się w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm. Następnie z mlewa formuje się kształtki pod ciśnieniem 120 MPa, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej. W pierwszym etapie kształtki poddaje się kalcynacji w temperaturze 1200°C przez 2 h, a następnie otrzymany kalcynat dolomitowo-cyrkonowy, kruszy się, ponownie miele do uziarnienia poniżej 0,2 mm, formuje kształtki pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się w temperaturze 1600°C przez 10 h. Otrzymany półprodukt w postaci masy perowskitowo-peryklazowej wstępnie rozdrabnia się w młynie planetarnym do uziarnienia poniżej 2 mm, a następnie miele na mokro w młynie atrycyjnym przez 10 minut do uzyskania zawiesiny proszku, do której dodaje się lepiszcza w postaci alkoholu poliwinylowego w ilości 1% w stosunku do masy proszku, środka poślizgowego w postaci emulsji olejowej w ilości 0,2% w stosunku do masy proszku oraz plastyfikatora w postaci gliceryny w ilości 1% w stosunku do masy proszku. Następnie uzyskaną zawiesinę suszy się w temperaturze 105°C, po czym poddaje się procesowi granulacji, przecierając wysuszoną masę najpierw przez sito o oczkach 1 mm, potem – 0,5 mm. Z granulatu metodą prasowania jednoosiowego, a następnie dogęszczania izostatycznego pod ciśnieniem 66,4 MPa formuje się kształtkę z otworem przelotowym, stanowiącą zwarty dozator ceramiczny, będący elementem zestawu wylewowego do kadzi pośredniej, którą poddaje się wypalaniu w temperaturze 1700°C przez 5 godzin.

Tworzywo wytworzone powyższym sposobem wykazuje następujące właściwości:

| | |
|--------------------|--------------------------|
| gęstość pozorna | 4,3 [g/cm ³] |
| porowatość otwarta | 0,8 [%]. |

Przykład 2

Surowce w postaci dolomitu naturalnego o łącznej zawartości domieszek poniżej 0,2% masowych i technicznego tlenku cyrkonu w ilości zapewniającej otrzymanie masy o stosunku molowym tlenków MgO:CaO:ZrO₂ wynoszącym 1:1:1,01 miele się w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm. Następnie z mlewa formuje się brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej. W pierwszym etapie brykiety poddaje się kalcynacji w temperaturze 1200°C przez 2 h, a następnie otrzymany kalcynat dolomitowo-cyrkonowy, kruszy się, ponownie miele do uziarnienia poniżej 0,2 mm i topi w temperaturze 2100°C przez 10 h. Otrzymany półprodukt w postaci masy perowskitowo-peryklazowej rozdrabnia się w młynie planetarnym do uziarnienia poniżej 2 mm, a następnie miele na mokro w młynie atrycyjnym przez 10 minut do uzyskania zawiesiny proszku, do której dodaje się lepiszcza w postaci alkoholu poliwinylowego w ilości 1% w stosunku do masy proszku, środka poślizgowego w postaci emulsji olejowej w ilości 0,2% w stosunku do masy proszku oraz plastyfikatora w postaci gliceryny w ilości 1% w stosunku do masy proszku. Następnie uzyskaną zawiesinę suszy się w temperaturze 105°C, po czym poddaje się procesowi granulacji, przecierając wysuszoną masę najpierw przez sito o oczkach 1 mm, potem – 0,5 mm. Z granulatu metodą prasowania jednoosiowego, a następnie dogęszczania izostatycznego pod ciśnieniem 68,4 MPa formuje się element z otworem przelotowym, stanowiący zwarty dozator ceramiczny do kadzi pośredniej, który poddaje się wypalaniu w temperaturze 1650°C przez 4 godziny.

Tworzywo wytworzone powyższym sposobem wykazuje następujące właściwości:

| | |
|--------------------|--------------------------|
| gęstość pozorna | 4,3 [g/cm ³] |
| porowatość otwarta | 0,8 [%]. |

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zwartego wysokoogniotrwałego tworzywa z masy perowskitowo-peryklazowej polegający na tym, że dolomit o łącznej zawartości domieszek poniżej 0,2% masowych i techniczny tlenek cyrkonu, odważone w ilości zapewniającej pełne przereagowanie tlenku wapnia na cyrkonian wapnia i otrzymanie tworzywa o stosunku molowym tlenków MgO:CaO:ZrO₂ wynoszącym odpowiednio 1:1:1 – 1,01, miesza się przez wspólny przemiał, po czym z mlewa formuje się kształtki, które poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej, przy czym w pierwszym etapie obróbki kształtki poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 1000–1200°C, a w drugim kalcynat dolomitowo-cyrkonowy poddaje się wypalaniu w temperaturze od 1600°C do 1700°C lub topieniu w elektrycznym piecu łukowym w temperaturze powyżej 2050°C, **znamienny tym**, że otrzymany półprodukt w postaci masy perowskitowo-peryklazowej wstępnie rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 2 mm, a następnie miele na mokro, a uzyskaną zawiesinę proszku, suszy i granuluje, po czym z granulatu formuje się na drodze prasowania jednoosiowego i ewentualnie dogęszczania izostatycznego elementy z otworem przelotowym, które wypala się jednostopniowo w temperaturze 1600–1700°C, przy czym do zawiesiny proszku dodaje się masowo: lepiszcze w ilości 0,2–2,0%, środek poślizgowy w ilości 0,1–0,3% oraz plastyfikator w ilości 0,2–2,0%.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lepiszcze stosuje się alkohol poliwinylowy, ług posiarczynowy, melasę, dekstrynę, żywice roślinne, żywice syntetyczne, karboksymetylocelulozę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek poślizgowy stosuje się emulsję olejową, olej rycynowy, stearynian cynku.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako plastyfikator stosuje się glicerynę, parafinę, wosk, ligniniany.