

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239947**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412313**

(22) Data zgłoszenia: **12.05.2015**

(51) Int.Cl.

C01F 5/06 (2006.01)

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/657 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania wysokoogniotrwałego klinkieru magnezowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.11.2016 BUP 24/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2022 WUP 05/22

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JACEK SZCZERBA, Kraków, PL
MARIAN DARŁAK, Ropczyce, PL
DOMINIKA MADEJ, Skała, PL
WIESŁAW ZELIK, Ropczyce, PL**

(74) Pełnomocnik:

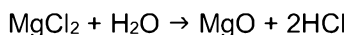
rzecz. pat. Tadeusz Warzybok

PL 239947 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoogniotrwałego klinkieru magnezowego z surowców MgO-nośnych, takich jak: naturalny węglan magnezu – magnezyt oraz surowców ubocznych – (wodorotlenek magnezu, zasadowy węglan magnezu), otrzymywanych w procesie produkcji nawozów lub z wód zasolonych. Klinkier ten przeznaczony jest do wytwarzania ogniotrwałych tworzyw zasadowych m.in. wyrobów magnezowych, magnezowo-wapniowych, magnezowo-dolomitowych, magnezowo-spinelowych, magnezowo-chromitowych, magnezowo-cykonowych, magnezowo-cykonowo-krzemianowych, magnezowo-węglowych, magnezowo-wapniowo-węglowych, magnezowo-dolomitowo-węglowych i innych, które znajdują zastosowanie głównie w przemyśle stalowym i cementowym.

Znany jest powszechnie sposób wytwarzania klinkieru magnezowego z naturalnego surowca węglanowego w postaci magnezytu $MgCO_3$, powstającego w dwustopniowym procesie wypalania, kalcynacji w temperaturze od 600 do około 1200°C, a następnie spiekania otrzymanego kalcynatu magnezowego w temperaturze od 1700 do około 1900°C. Znana jest także technologia produkcji magnezji spiekanej lub topionej metodą Amana z solanek magnezonośnych zawierających co najmniej 180 g $MgCl_2$ /litr. Solanki poddawane są procesowi dwuetapowej ewaporacji z oddzieleniem soli sodu i boru, a otrzymana skoncentrowana solanka magnezowo-chlorkowa zawierająca co najmniej 550 g $MgCl_2$ /litr jest rozpylana i poddawana obróbce termicznej w atmosferze pary nasyconej w temperaturze 700–800°C. Proces tworzenia MgO zachodzi według reakcji:



Surowy MgO z rozpuszczalnymi solami alkalicznymi poddaje się kolejno procesom hydratacji, przemianowi i strącaniu $Mg(OH)_2$. Zawiesina wodorotlenku magnezu jest następnie zagęszczana i filtrowana do uzyskania osadu filtracyjnego zawierającego około 99% masowych $Mg(OH)_2$, z którego po obróbce termicznej w odpowiedniej temperaturze przekraczającej 2000°C lub 3000°C otrzymuje się odpowiednio magnezję spiekaną lub topioną.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL 48986 B1 sposób wytwarzania klinkieru ogniotrwałego do produkcji wysokoogniotrwałych wyrobów zasadowych, zwłaszcza dla przemysłu hutniczego i cementowego, polegający na tym, że surowce: serpentynit, czyli zasadowy krzemian magnezu w ilości 60–70% masowych oraz dolomit surowy w ilości 30–40% masowych, ewentualnie z dodatkiem rudy chromowej w ilości 3–10% masowych o uziarnieniu 0–0,5 mm miesza się przez wspólny przemiał, brykietuje na prasach hydraulicznych i wypala w temperaturze 1500–1600°C.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 2478593 znany jest sposób otrzymywania spiekane go tlenku magnezu w reakcji rozkładu termicznego wodorotlenku magnezu. Z surowców, takich jak: drobnoziarnisty kaustyczny MgO, otrzymany w wyniku rozkładu $Mg(OH)_2$ w temperaturze 927–1038°C oraz strącony $Mg(OH)_2$, uzyskiwany drogą filtracji zawiesiny, przygotowuje się jednorodną masę o różnym udziale składników, formuje brykiety, sezonuje i składa w odpowiednich warunkach, a następnie stwardniały materiał poddaje się procesowi wypalania w piecu obrotowym w temperaturze 1705°C do otrzymania zwartego palonego MgO.

Z kolei, w innym amerykańskim opisie patentowym US 4330525 przedstawiona jest metoda wytwarzania palonego MgO z zawiesiny wodnej wodorotlenku magnezu poddawanej procesowi zatężania i częściowego odwodnienia do uzyskania od około 75% do około 85% masowych części stałych w otrzymanym filtracie, który następnie suszy się w temperaturze 150°C i wypala w temperaturze od 1500°C do 1900°C.

Z innego amerykańskiego opisu patentowego US 2348847 znany jest sposób otrzymywania magnezji spiekanej, zawierającej tlenek magnezu w ilości co najmniej 92% masowych, w procesie obróbki zestawu sporządzonego ze strąconego wodorotlenku magnezu oraz reaktywnego tlenku magnezu, otrzymanego drogą kalcynacji $Mg(OH)_2$ w temperaturze nie wyższej niż 540°C. Zestaw surowcowy poddawany jest następującym operacjom: homogenizacji, brykietowaniu, utwardzaniu i suszeniu oraz wypalaniu w piecu obrotowym w temperaturze nie przekraczającej 1700°C.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 4627878 znana jest metoda wytwarzania porowatego klinkieru magnezowego o właściwościach izolacyjnych z surowców: magnezytu $MgCO_3$, wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$ o rozmiarze ziaren poniżej 0,1 mm prażonych, surowych lub ich kombinacji, z dodatkiem substancji węglonośnej w postaci cząstek o rozmiarze poniżej 1 mm w ilości od 10 do 60%

masowych, które poddawane są homogenizacji, kalcynacji w zakresie temperatur od 900 do 1600°C i ostatecznie wypalaniu uzyskanego kalcynatu w temperaturze od 1600 do 2030°C.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 3218130 znany jest sposób wytwarzania klinkieru magnezowego z kalcynowanego wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$ pozyskanego z wody morskiej, do którego dodaje się mineralizatora w postaci $MgCl_2$ w ilości od 0,3 do 3% masowych, mogącego zawierać niewielką ilość metalicznego magnezu, a po homogenizacji składników poddaje się mieszaninę granulacji, a następnie otrzymany zestaw wypala się w temperaturze od 1500 do 1700°C.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 2579781 znana jest metoda otrzymywania zwartego ogniotrwałego klinkieru magnezowego, zawierającego co najmniej 95% masowych MgO wytwarzanego z zestawu półproduktów: drobno zmielonej spiekanej lub topionej magnezji w ilości od 50% masowych do 95% masowych o następującym składzie tlenkowym: MgO w ilości co najmniej 95% masowych, SiO_2 w ilości do 2,0% masowych i CaO w ilości do 2,0% masowych oraz reaktywnej, drobnoziarnistej magnezji kaustycznej tej samej czystości w ilości od 50 do 5% masowych, który poddawany jest homogenizacji, formowaniu i wypalaniu w temperaturze powyżej 1650°C. Przetwarzane tym sposobem półprodukty otrzymane są w procesie spiekania w temperaturze od 2000 do 2200°C lub topienia przez okres jednego tygodnia, a także pozyskane w procesie kalcynacji $Mg(OH)_2$ lub $MgCO_3$ prowadzonej w temperaturze nie przekraczającej 1200°C w czasie od 15 do 45 minut.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania klinkieru magnezowego spiekane lub topione z surowców MgO -nośnych – naturalnych oraz z surowców ubocznych, który charakteryzuje się stosunkiem masowym CaO/SiO_2 do 10, zwartością oraz korzystną mikrostrukturą, w której występuje faza peryklazu o średnim rozmiarze kryształów przekraczającym 50 μm w przypadku klinkieru spiekane oraz powyżej 100 μm w przypadku klinkieru topione. Klinkier ten jest jedynym składnikiem wyrobów ogniotrwałych lub dodatkiem do mas na inne wyroby zasadowe z ewentualnym dodatkiem węgla.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że magnezyt naturalny, zawierający po prażeniu co najmniej 95% masowych MgO w odniesieniu do próbki po prażeniu, wstępnie zmielony do uziarnienia poniżej 1 mm i wodorotlenek magnezu i/lub zasadowy węglan magnezu, otrzymanymi w procesie produkcji nawozów lub z wód zasolonych, w ilości odpowiadającej ponad stechiometryczną wartość potrzebną do zachowania stosunku masowego tlenków CaO/SiO_2 wynoszącym 1,87, poddaje się wspólnemu mieszanemu w celu uzyskania jednorodnej masy o różnym udziale składników przez okres co najmniej 20 minut. Następnie masę poddaje się brykietowaniu i kalcynuje w temperaturze 600–1200°C, a otrzymany kalcynat ponownie rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, brykietuje i wypala w temperaturze 1600–1800°C, otrzymując klinkier magnezowy spiekany lub kalcynat rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 3 mm, następnie topi w elektrycznym piecu łukowym, otrzymując klinkier magnezowy topiony.

Korzystnym jest gdy magnezyt naturalny zawiera domieszki w postaci tlenków, takich jak: CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_3O_4 i innych w łącznej ilości maksymalnie 5,0% masowych po przeprażeniu.

Korzystnym jest również, gdy zasadowy węglan magnezu i wodorotlenek magnezu, otrzymane w procesie produkcji nawozów lub z wód zasolonych, po przeprażeniu, zawierają: MgO w ilościach co najmniej 95% masowych, CaO w ilości maksymalnej 4,0% masowych, SiO_2 w ilości do 0,8% masowych, Fe_2O_3 w ilości do 0,8% masowych i inne składniki w ilości do 0,5% masowych, w tym bor w ilości maksymalnej 100 ppm.

Sposób według wynalazku pozwala w trakcie procesu spiekania lub topienia kalcynatu, otrzymanego na etapie wstępnej obróbki cieplnej zestawu, składającego się z surowców naturalnych i ubocznych, będących źródłem tlenku magnezu tj. magnezytu, wodorotlenku magnezu i/lub zasadowego węglanu magnezu lub zestawu, składającego się ze wstępnie przeprażonych składników, które są zestawiane w odpowiedniej proporcji, otrzymać wysokoogniotrwały klinkier magnezowy spiekany lub topiony, charakteryzujący się stosunkiem masowym tlenków CaO/SiO_2 do 10 i zawierający MgO w ilości co najmniej 95% masowych. W wyniku prowadzonej dwustopniowo obróbki cieplnej otrzymuje się jednorodne, jednofazowe tworzywo spiekane lub topione o korzystnej mikrostrukturze z głównym składnikiem fazowym – peryklazem, MgO , mogące zawierać dodatkowo związki domieszkowe, wynikające z obecności zanieczyszczeń w wyjściowych surowcach, głównie krzemiany wapnia, czy też roztwory stałe jonów metali w sieci krystalicznej tlenku magnezu.

We wstępnej fazie procesu, na etapie kalcynacji prowadzonej w piecu półkowym, szybowym lub obrotowym w temperaturze do 1200°C węglan magnezu $MgCO_3$, wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$

i zasadowy węgiel magnezu $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2$ / $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4$ / $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ulegają rozkładowi na reaktywny chemicznie MgO, po czym następuje wstępna konsolidacja kalcynatu. Uzyskany kalcynat po wypaleniu w temperaturze do 1200°C składa się głównie z tlenku magnezu oraz ewentualnie innych równowagowych z MgO faz domieszkowych. Podczas procesu spiekania prowadzonego do temperatury 1800°C lub procesu topienia, otrzymuje się wysokoogniotrwały klinkier magnezjowy, składający się z co najmniej 95% masowych MgO oraz ewentualnych faz domieszkowych i roztworów stałych jonów metali w MgO, pozostających w równowadze z MgO.

W etapie drugim, w wyniku obróbki cieplnej prowadzonej metodą spiekania lub topienia, powstaje klinkier magnezjowy o zdefiniowanym składzie fazowym z przeważającym udziałem peryklazu MgO, w ilości co najmniej 95%, o temperaturze topnienia około 2825°C i korzystnej mikrostrukturze, charakteryzującej się występowaniem bezpośrednich zrostów międzykrystalicznych peryklaz-peryklaz oraz ewentualnie faz domieszkowych lokujących się na granicach ziaren. Tlenek magnezu posiada średni rozmiar kryształów przekraczający $50\ \mu\text{m}$ w klinkierze magnezjowym spiekany oraz powyżej $100\ \mu\text{m}$ w klinkierze magnezjowym topionym. Sposób według wynalazku pozwala uzyskać zwarte klinkiery magnezjowe spiekane lub topione – kruszywa tlenkowe o pożądanych cechach użytkowych, związanych przede wszystkim z ich bardzo dobrą trwałością w wysokich temperaturach oraz bardzo dobrą odpornością na korozję chemiczną, przeznaczone do wytwarzania ogniotrwałych tworzyw zasadowych m.in. wyrobów magnezjowych i innych odmian ogniotrwałych zasadowych wyrobów bez węgla lub zawierających substancje węglowe, przeznaczone do stosowania przede wszystkim w przemyśle stalowym oraz cementowym.

Przykład 1

Do sporządzenia wysokoogniotrwałego spiekane klinkieru magnezjowego, otrzymanego sposobem według wynalazku prowadzonym z zastosowaniem operacji kalcynacji i spiekania, wykorzystano naturalny kamień magnezytowy i zasadowy węgiel magnezu. Surowce: magnezyt naturalny o następującym składzie chemicznym odniesionym do próbki po prażeniu: 96,7% masowych MgO, 1,33% masowych CaO, 1,01% masowych SiO_2 i inne tlenki (m.in. Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3) o łącznej zawartości wynoszącej 0,9% masowych, wstępnie rozdrobniony do uziarnienia poniżej 1 mm zestawiony w ilości 60% masowych, w odniesieniu do materiału prażonego, oraz zasadowy węgiel magnezu, zawierający po prażeniu 95,93% masowych MgO, 3,57% masowych CaO, 0,08% masowych SiO_2 i inne tlenki (m.in. Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , Na_2O) o łącznej zawartości wynoszącej 0,42% masowych, zestawiony w ilości 40% masowych, w odniesieniu do materiału prażonego, homogenizuje się przez wspólny przemiał przez 60 minut, a następnie formuje brykiety pod ciśnieniem 60 MPa, które wypala się w piecu szybowym w temperaturze 1200°C . Powstały kalcynat rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, ponownie brykietuje pod ciśnieniem 60 MPa i wypala w piecu obrotowym w temperaturze 1800°C . W składzie fazowym spiekane klinkieru magnezjowego o stosunku masowym tlenków CaO/ SiO_2 wynoszącym 3,5 występuje głównie peryklaz MgO w ilości 96,43% masowych oraz niewielkie ilości faz domieszkowych, głównie krzemiany wapnia.

Przykład 2

Do wytworzenia wysokoogniotrwałego topionego klinkieru magnezjowego, otrzymanego sposobem według wynalazku prowadzonym z zastosowaniem operacji kalcynacji i topienia, wykorzystano naturalny kamień magnezytowy i wodorotlenek magnezu. Surowce: magnezyt naturalny o następującym składzie chemicznym odniesionym do próbki po prażeniu: 96,76% masowych MgO, 1,33% masowych CaO, 1,01% masowych SiO_2 i inne tlenki (m.in. Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3) o łącznej zawartości wynoszącej 0,9% masowych, wstępnie rozdrobniony do uziarnienia poniżej 1 mm zestawiony w ilości 50% masowych, w odniesieniu do materiału prażonego, oraz wodorotlenek magnezu zawierający po prażeniu 96,83% masowych MgO, 2,1% masowych CaO, 0,32% masowych SiO_2 i inne tlenki (m.in. Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4) o łącznej zawartości wynoszącej 0,75% masowych, zestawiony w ilości 50% masowych, w odniesieniu do materiału prażonego, homogenizuje się przez wspólny przemiał w czasie 60 minut, a następnie formuje brykiety pod ciśnieniem 60 MPa, które wypala się w piecu szybowym w temperaturze 1200°C . Uzyskany kalcynat rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 3 mm i topi w elektrycznym piecu łukowym. W składzie fazowym topionego klinkieru magnezjowego o stosunku masowym tlenków CaO/ SiO_2 wynoszącym 2,6 występuje głównie peryklaz MgO w ilości 96,79% masowych oraz niewielkie ilości faz domieszkowych w tym głównie krzemian wapnia Ca_2SiO_4 .

Przykład 3

Do wytworzenia wysokoognotrwałego spiekane go klinkieru magnezowego, otrzymanego sposobem według wynalazku prowadzonym z zastosowaniem operacji wstępnej kalcynacji surowców, a następnie spiekania zestawu, wykorzystano kalcynat magnezytowy, otrzymany w wyniku prażenia naturalnego magnezytu w temperaturze 1200°C o następującym składzie chemicznym: 95,56% masowych MgO, 1,25% masowych CaO, 1,72% masowych SiO₂ i inne tlenki (m.in. Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃) o łącznej zawartości wynoszącej 1,47% masowych oraz kalcynat magnezjowy, otrzymany w procesie prażenia wodorotlenku magnezu w temperaturze 1200°C, zawierający 97,86% masowych MgO, 1,39% masowych CaO, 0,19% masowych SiO₂ i inne tlenki (m.in. Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃) o łącznej zawartości wynoszącej 0,56% masowych. Surowce: kalcynat magnezytowy w ilości 30% masowych i kalcynat magnezjowy w ilości 70% masowych homogenizuje się przez wspólny przemiał przez 50 minut, a następnie formuje brykiety pod ciśnieniem 60 MPa, które wypala się w piecu szybowym w temperaturze 1800°C. W składzie fazowym spiekane go klinkieru magnezowego o stosunku masowym tlenków CaO/SiO₂ wynoszącym 2,1 występuje głównie peryklaz MgO w ilości 97,17% masowych oraz niewielkie ilości faz domieszkowych w tym głównie krzemian wapnia Ca₂SiO₄.

Przykład 4

Do wytworzenia wysokoognotrwałego topionego klinkieru magnezowego, otrzymanego sposobem według wynalazku prowadzonym z zastosowaniem operacji wstępnej kalcynacji surowców, a następnie topienia zestawu, wykorzystano kalcynat magnezytowy, otrzymany w wyniku prażenia naturalnego magnezytu w temperaturze 1200°C o następującym składzie chemicznym: 96,76% masowych MgO, 1,33% masowych CaO, 1,01% masowych SiO₂ i inne tlenki (m.in. Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃) o łącznej zawartości wynoszącej 0,9% mas. oraz kalcynat magnezjowy otrzymany w procesie prażenia zasadowego węglanu magnezu w temperaturze 1200°C zawierający 95,93% masowych MgO, 3,57% masowych CaO, 0,08% masowych SiO₂ i inne tlenki (m.in. Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃, Na₂O) o łącznej zawartości wynoszącej 0,42% masowych. Surowce: kalcynat magnezytowy w ilości 50% masowych i kalcynat magnezjowy w ilości 50% masowych homogenizuje się przez wspólny przemiał przez 50 minut, a następnie formuje brykiety pod ciśnieniem 60 MPa, które następnie topi się w elektrycznym piecu łukowym. W składzie fazowym topionego klinkieru magnezowego o stosunku masowym tlenków CaO/SiO₂ wynoszącym 4,5 występuje głównie peryklaz MgO w ilości 96,34% masowych oraz niewielkie ilości faz domieszkowych w tym głównie krzemiany wapnia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wysokoognotrwałego klinkieru magnezowego polegający na termicznej obróbce mieszaniny surowców MgO-nośnych, **znamienny tym**, że magnezyt naturalny, zawierający co najmniej 95% masowych MgO w odniesieniu do próbki po prażeniu, wstępnie zmielony do uziarnienia poniżej 1 mm, miesza się przez okres co najmniej 20 minut przez wspólny przemiał z wodorotlenkiem magnezu i/lub zasadowym węglanem magnezu, w ilości odpowiadającej ponad stechiometryczną wartość potrzebną do zachowania stosunku masowego tlenków CaO/SiO₂ wynoszącym 1,87, następnie z mlewa formuje się brykiety, które poddaje się jednostopniowej obróbce cieplnej, wypalając je w temperaturze 600–1200°C, po czym powstały kalcynat miele się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, formuje brykiety i wypala w temperaturze 1600–1800°C lub rozdrabnia do uziarnienia poniżej 3 mm i topi w elektrycznym piecu łukowym, otrzymując klinkier magnezjowy spiekany lub topiony.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się magnezyt naturalny zawierający domieszki w postaci tlenków, takich jak: CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃ i TiO₂ w łącznej ilości max. 5,0% masowych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodorotlenek magnezu i/lub zasadowy węglan magnezu, otrzymywane w procesie produkcji nawozów lub z wód zasolonych, zawierające domieszki tlenków: CaO w ilości max. 4,0% masowych, SiO₂ w ilości do 0,5% masowych, Fe₂O₃ w ilości do 0,5% masowych i inne składniki w ilości poniżej 0,5% masowych, w tym bor w ilości maksymalnej 100 ppm.