(19) Republik Österreich Patentamt

(11) Nummer: AT 393 832 B

(12) # PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2551/88

(22) Anmeldetag: 13.10.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1991

(45) Ausgabetag: 27.12.1991

(51) Int.Cl.[5] : C04B 35/04
C04B 35/66, 35/68

(30) Priorität:

25.11.1987 DE 3739900 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A-2507556 DE-A-2227574 DE-A-1471232 SU-A-1114659
SU-A- 506587

(73) Patentinhaber:

DIDIER-WERKE AG
D-6200 WIESBADEN (DE).

(72) Erfinder:

NAZIRIZADEH MORTEZA DR.
WIESBADEN (DE).

(54) GEFORMTE ODER UNGEFORMTE FEUERFESTZUSAMMENSETZUNGEN AUF MAGNESITBASIS UND IHRE VERWENDUNG ZUM AUSMAUERN VON ÖFEN

(57) Die Erfindung betrifft geformte oder ungeformte Feuerfestzusammensetzungen auf Basis von hochreinem, eisenarmem Magnesitmaterial mit einem Zusatz an einer Zirkoniumverbindung, insbesondere Zirkoniumdioxid und ihre Verwendung insbesondere in Form von gebrannten Formkörpern bzw. Feuerfeststeinen zum Ausmauern von Öfen oder von Hochtemperaturzonen von Öfen zur Herstellung von gebranntem Dolomit, gebranntem Kalk oder gebranntem Magnesit.

Die erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Magnesit Sinter- oder Schmelzmagnesit mit einer Reinheit von wenigstens 97 Gew.-% MgO und als Zusatz 10 bis 25 Gew.-% einer Zirkoniumverbindung mit einem ZrO_2-Gehalt von wenigstens 98 Gew.-%, bezogen auf MgO, enthält.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen liegt darin, daß sie in Öfen bei Brenntemperaturen oberhalb von 1900 °C ohne weiteres eingesetzt werden können, wobei sie ausgezeichnete Volumenstabilität, chemische Beständigkeit gegenüber dem Einsatzgut und Gefügeflexibilität aufweisen, ferner eine Vermauerung ohne Fugenmaterial ermöglichen.

AT 393 832 B

Die Erfindung betrifft den Gegenstand der Patentansprüche. Unter geformten oder ungeformten Feuerfestzusammensetzungen der genannten Art sind sowohl Formteile, insbesondere Feuerfeststeine, als auch ungeformte Massen zu verstehen. Die Formteile können hierbei entweder nur in getrocknetem Zustand, in getempertem Zustand, d. h. nach einer Temperaturbehandlung zwischen 400 und 800 °C, oder in gebranntem Zustand, d. h. nach einem Brennen üblicherweise bei Temperaturen zwischen 1600 und 1800 °C, vorliegen.

Aus der DE-AS 22 49 814 ist ein gebrannter, feuerfester Formkörper aus Magnesia als Hauptbestandteil mit einem Zusatz eines zirkoniumoxidreichen Materials bekannt, wobei der Gehalt an ZrO_2 im Formkörper zwischen 1 und 5 Gew.-% liegt. Ferner ist in dieser DE-AS 22 49 814 angegeben, daß der zirkoniumoxidreiche Zusatz in einer Körnung von 0,3 bis 5 mm vorliegen soll bzw. der Anteil unter 1 mm Korngröße maximal 50 Gew.-% der Zirkoniumoxidmenge, vorzugsweise aber 0 Gew.-%, betragen soll. Hierdurch sollen die Sintereigenschaften verbessert werden, d. h. eine bessere Verdichtung und niedrigere Porosität der Magnesia bzw. der daraus hergestellten Formkörper schon bei niedrigen Brenntemperaturen erreicht werden. Aus der DE-OS 25 07 556 sind feuerfeste gebrannte oder ungebrannte Steine und Massen auf Magnesiagrundlage bekannt, die einen ZrO_2-Zusatz von 0,5 bis 6 Gew.-% enthalten. Die in dieser DE-OS 25 07 556 vorbeschriebenen Steine oder Massen enthalten jedoch nicht weniger als 3 Gew.-% eines Oxides R_2O_3 und nicht weniger als 2 Gew.-% Fe_2O_3, jeweils bezogen auf die Menge der Magnesiakomponente, ferner können sie Zusätze von Chromerz oder Magnesiachromsinter in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, enthalten. Durch die Zusätze sollen die Feuerfestigkeit von Sintermagnesia-Erzeugnissen erhöht werden, d. h. die Bildung von niedrig-schmelzenden Reaktionsprodukten vermieden werden. Ferner ist aus der DE-PS 26 46 430 ein Verfahren zur Herstellung von gebrannten feuerfesten Magnesiasteinen bekannt, wobei der Ausgangsmischung eine Zirkoniumverbindung zugesetzt wird, so daß der ZrO_2-Gehalt bis 5,5 Gew.-% beträgt. Bei diesem vorbekannten Verfahren wird jedoch in die Mischung ein Al_2O_3-Träger, wie Schmelzkorund oder kalzinierte Tonerde in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% zugesetzt, so daß sich hierbei ebenfalls, wie im Fall der DE-OS 25 07 556, Spinelle bilden können. Weiterhin ist aus der DE-PS 36 14 604 eine Feuerfestzusammensetzung auf Magnesiaspinellbasis mit einem Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% Spinellklinker bekannt, welche außerdem 0,5 bis 4 Gew.-% Zirkoniumoxid enthält. Hierdurch soll eine Förderung der Ansatzbildung auch bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Überhitzung in der Sinterzone von Drehrohrofen für die Zementindustrie, erzielt werden. In der Zementindustrie ist die Bildung eines solchen Ansatzes aus der Klinkerschmelze erwünscht, um auf diese Weise sowohl die eigentlichen Feuerfeststeine gegen chemothermische Angriffe der Zementklinkerschmelze zu schützen als auch die Wärmeisolierung nach außen zu verbessern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von geformten oder ungeformten Feuerfestzusammensetzungen auf Basis von hochreinem, eisenarmen Magnesitmaterial, welche eine hohe Temperaturbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 1900 °C aufweisen, eine hohe Volumenstabilität, d. h. keine Schwindung, zeigen, eine gute chemische Beständigkeit gegen das Einsatzgut bei Betriebsbedingungen zeigen, eine hohe Gefügeflexibilität aufweisen und mit denen eine Vermauerung bzw. Ausmauerung, z. B. von Öfen, insbesondere Drehrohröfen, ohne Fugenmaterial möglich ist. Hohe Temperaturen treten insbesondere bei einem Einsatz in Drehrohröfen zur Herstellung von gebranntem Dolomit oder gebranntem Magnesit auf, ferner in Schachtöfen bei der Herstellung von gebranntem Kalk. Die dort auftretenden Temperaturen liegen wesentlich höher als die Temperaturen in Drehrohröfen zur Herstellung von Zement (ca. 1500 °C).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Feuerfestzusammensetzungen der genannten Art die zuvor genannten Eigenschaften aufweisen, wenn das zu ihrer Herstellung verwendete Magnesit-Ausgangsmaterial Sinter- oder Schmelzmagnesit mit einer Reinheit von wenigstens 97 Gew.-% MgO ist, und wenn sie als Zusatz 10 bis 25 Gew.-% einer Zirkoniumverbindung mit einem ZrO_2-Gehalt von wenigstens 98 Gew.-%, bezogen auf MgO, enthalten.

Bei den erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen findet keine Spinellbindung statt wie bei Spinellen enthaltenden Feuerfestzusammensetzungen oder Feuerfeststeinen.

In den Hauptbrennzonen von Öfen zur Herstellung von gebranntem Dolomit, Magnesit oder Kalk herrschen in der Hauptbrennzone bei modernen Anlagen Temperaturen von über 2000 °C, so daß Magnesiaspinellsteine oder Magnesiachromitsteine nicht mehr die gewünschte Lebensdauer aufweisen bzw. nicht eingesetzt werden können. Zum Beispiel reagieren Magnesiachromitsteine oder auch Chrommagnesitsteine unter erheblicher Volumenschwindung, ferner erfolgt bei diesen hohen Temperaturen die Bildung von Calciumchromat, was zu einer Vergiftung der Umwelt führen kann. Im Fall der Herstellung von gebranntem Dolomit unter Einsatz von Magnesiaspinellsteinen bildet sich niedrig-schmelzendes Calciumaluminat.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen sind in den Patentansprüchen 2 bis 9 näher beschrieben.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Zusatz an Zirkoniumverbindung 12 bis 17 Gew.-%, bezogen auf MgO, in der Ausgangsmasse. Hierbei werden beispielsweise Feuerfeststeine mit ausgezeichneter Temperaturwechselbeständigkeit erhalten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil an $MgO + ZrO_2$ wenigstens 97 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, bezogen auf die Feuerfestbestandteile in der Ausgangsmasse. Durch die

Verwendung von Ausgangsmaterialien, welche diese Reinheitsanforderung erfüllen, wird die Spinellbildung praktisch vernachlässigbar, so daß das Auftreten von störenden Reaktionen weiter vermindert wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Zirkoniumverbindung in den erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen Baddeleyit in der Ausgangsmasse eingesetzt, wobei dieser Baddeleyit eine Korngröße von unterhalb 0,5 mm besitzt. Hierdurch werden Feuerfestzusammensetzungen mit ausgezeichneter Volumenstabilität erhalten bzw. Massen, welche zur Vermauerung ohne Fugenmaterial besonders gut geeignet sind.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als temporäres Bindemittel Sulfitablauge verwendet. Die Verwendung dieses Bindemittels ist bei den erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen besonders geeignet, da hierdurch keine störenden oxidischen Bestandteile in die Ausgangsmasse und damit auch in das aus dieser Ausgangsmasse hergestellte geformte oder ungeformte Produkt eingebracht wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Sinter- oder Schmelzmagnesit in der Ausgangsmasse folgende Korngrößenverteilungen auf:

3,5	bis	6,0	mm		5	bis	10 %
1,0	bis	3,5	mm		25	bis	40 %
0,09	bis	1,0	mm		5	bis	20 %
	≤	0,09	mm		25	bis	40 %

Hierdurch wird ein besonders dichtes Gefüge der aus einer solchen Ausgangsmasse hergestellten Produkte erreicht, insbesondere eine ausgezeichnete Volumenstabilität.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil der Feuerfeststoffe in der Ausgangsmasse mit einer Korngröße ≤ 0,09 mm wenigstens 30 Gew.-%, wobei dieser Anteil besonders bevorzugt zwischen 35 und 45 Gew.-% beträgt. Hierdurch wird ein besonders dichtes und flexibles Gefüge des fertigen Produktes erreicht, wodurch die chemische Beständigkeit gegen Einsatzgut, d. h. zu brennenden Dolomit, Magnesit oder Kalk, verbessert wird.

Wie bereits zuvor beschrieben, sind die erfindungsgemäßen Feuerfestzusammensetzungen insbesondere in Form von gebrannten Formkörpern bzw. Feuerfeststeinen zum Ausmauern von Öfen oder von Hochtemperaturzonen oder Hauptbrennzonen von Öfen zur Herstellung von gebranntem Dolomit, gebranntem Kalk oder gebranntem Magnesit, einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen, geformten oder ungeformten Feuerfestzusammensetzungen werden durch einfaches Zusammenmischen der Ausgangsmaterialien hergestellt, wobei ein geeignetes temporäres Bindemittel, insbesondere Sulfitablauge, zugesetzt wird. Falls das Produkt in Form einer Trockenmasse an den Verbraucher geliefert wird, kann auch ein festes temporäres Bindemittel, z. B. Kunstharze, Polyesterharze, Phenolharze, usw., verwendet werden, gegebenenfalls auch Magnesiumsulfat. Falls die erfindungsgemäße Feuerfestzusammensetzung in Form von Formteilen hergestellt wird, wird der Ausgangsmischung ebenfalls ein vorzugsweise temporäres Bindemittel zugesetzt, ferner die erforderliche Wassermenge, aus dieser Masse die Formteile in geeigneten Formen, vorzugsweise durch Pressen und insbesondere isostatisches Pressen, hergestellt, und die Formteile nach dem Entnehmen aus der Form getrocknet, üblicherweise bei Temperaturen zwischen 100 °C und 180 °C, gegebenenfalls getempert, üblicherweise bei Temperaturen zwischen 400 °C und 800 °C, und gegebenenfalls noch gebrannt, üblicherweise bei Temperaturen zwischen 1600 °C und 1800 °C.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels näher erläutert:

Beispiel:

Es wurde eine Ausgangsmasse aus 85 Gew.-Teilen Sintermagnesia mit einem MgO-Gehalt von 97,5 Gew.-% und 15 Gew.-Teilen Baddeleyit mit einem Mindestgehalt von 98,5 Gew.-% ZrO_2 hergestellt.

Die 85 Gew.-Teile der Sintermagnesia hatten folgenden Körnungsaufbau:

3,5	bis	5,0	mm		10 Gew.-Teile
1,0	bis	3,5	mm		35 Gew.-Teile
0,09	bis	1,0	mm		10 Gew.-Teile
	≤	0,09	mm		30 Gew.-Teile

Der Baddeleyit hatte eine Körnung von 0 bis 0,5 mm.

Diese Ausgangsmasse wurde nach gründlichem Vermischen mit einer ausreichenden Menge an Sulfitablauge vermischt und anschließend zu Steinen bei einem Preßdruck von 113 bis 118 N/mm^2 verpreßt. Nach dem Entformen wurden die Steine bei 120 °C getrocknet und anschließend einem Brand zwischen 1740 und 1760 °C unterworfen.

Die gebrannten Steine besaßen eine Rohdichte von 3,12 g/cm^3, eine Porosität von 17 %, eine Kaltdruckfestigkeit, KDF, von 60 N/mm^2 und einem V-Modul von 6000 N/mm^2.

Die gebrannten Steine wurden einem Korrosionstest beim Erhitzen in Kontakt mit Dolomitmehl bei 2000 °C

unterzogen, wobei keine Korrosion festgestellt werden konnte.

Ihre Temperaturwechselbeständigkeit, TWB, hatte eine Wert von > 30. Die Steine besaßen ausgezeichnete Verformungseigenschaften, so daß sie in einem Drehrohrofen in der Hauptbrennzone eingesetzt werden konnten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Geformte oder ungeformte Feuerfestzusammensetzungen auf Basis von hochreinem, eisenarmen Magnesitmaterial mit einem Zusatz an einer Zirkoniumverbindung, insbesondere Zirkoniumdioxid, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie als Magnesit Sinter- oder Schmelzmagnesit mit einer Reinheit von wenigstens 97 Gew.-% MgO und als Zusatz 10 bis 25 Gew.-% einer Zirkoniumverbindung mit einem ZrO_2-Gehalt von wenigstens 98 Gew.-%, bezogen auf MgO, enthält.

2. Feuerfestzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Zusatz an Zirkoniumverbindung 12 bis 17 Gew.-% ausmacht.

3. Feuerfestzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil an MgO + ZrO_2 wenigstens 97 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, bezogen auf die Feuerfestbestandteile, beträgt.

4. Feuerfestzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Zirkoniumverbindung Baddeleyit ist.

5. Feuerfestzusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß der der Ausgangsmasse zugesetzte Baddeleyit eine Korngröße von unterhalb 0,5 mm besitzt.

6. Feuerfestzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Ausgangsmasse als temporäres Bindemittel Sulfitablauge zugesetzt worden ist.

7. Feuerfestzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Sinter- oder Schmelzmagnesit in der Ausgangsmasse folgende Korngrößenverteilung besitzt:

3,5 bis 6,0 mm	5 bis 10 %
1,0 bis 3,5 mm	25 bis 40 %
0,09 bis 1,0 mm	5 bis 20 %
≤ 0,09 mm	25 bis 40 %

8. Feuerfestzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil der Feuerfeststoffe in der Ausgangsmasse mit einer Korngröße ≤ 0,09 mm wenigstens 30 Gew.-% beträgt.

9. Feuerfestzusammensetzung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil der Feuerfeststoffe in der Ausgangsmasse mit einer Korngröße ≤ 0,09 mm 35 bis 45 Gew.-% beträgt.

10. Verwendung der Feuerfestzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere in Form von gebrannten Formkörpern bzw. Feuerfeststeinen, zum Ausmauern von Öfen oder von Hochtemperaturzonen von Öfen zur Herstellung von gebranntem Dolomit, Kalk oder Magnesit.