



Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.⁴ C04B 35/42

Zgłoszono: 84 05 31 (P. 248011)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 12 03

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31

Twórcy wynalazku: Franciszek Nadachowski, Andrzej Kielski, Lucjana Mandecka-Kamień,
Andrzej Kubicz, Krzysztof Wielanowski

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza,
im. Stanisława Staszica,
Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania ogniotrwałego tworzywa wapienno-chromowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zwartego ogniotrwałego tworzywa wapienno-chromowego przeznaczonego zwłaszcza na wyłożenie ogniotrwałe urządzeń cieplnych przemysłu metalurgicznego i przemysłu ceramicznego.

Znane jest, że zasadniczą przyczyną ograniczającą wykorzystanie surowców wapiennych do produkcji materiałów ogniotrwałych jest skłonność do hydratacji otrzymanego z nich klinkieru wapiennego, które można wyeliminować przez spiekanie wapieni w wysokiej temperaturze (powyżej 2073 K) dla uzyskania zwartego klinkieru o porowatości otwartej poniżej 10%. Jest to jednak niezwykle trudne ze względu na trudną spiekalność czystych odmian wapieni. Dotychczas otrzymywano zwarty klinkier wapienny poprzez spiekanie wyselekcjonowanych odmian skał wapiennych w postaci bryłek w piecu obrotowym w temperaturach powyżej 2073 K. Znana jest również metoda, polegająca na topieniu surowców wapiennych w piecu elektrycznym łukowym w temperaturze powyżej 3273 K. Jest to metoda ogromnie energochłonna, a więc kosztowna.

Inną metodą jest dwustopniowa obróbka cieplna polegająca na wstępnej dekarbonizacji węglanu wapnia, a następnie spiekaniu w wysokich temperaturach po uprzednim sformowaniu zdekarbonizowanego materiału w postaci bryłek.

Modyfikacją powyższej metody jest jej odmiana, znana z polskiego opisu patentowego nr 62 527, która polega na wstępnej dekarbonizacji węglanu wapnia w temperaturach 1173–1473 K, a następnie hydratacji otrzymanego produktu za pomocą pary wodnej lub wody. Otrzymany w ten sposób wodorotlenek jest następnie spiekany w temperaturach 1673–1873 K. Stosuje się również metody spiekania surowców z zastosowaniem dodatków substancji przyspieszających proces spiekania. Stosowane dotychczas substancje wywierały wprawdzie duży wpływ na proces zagęszczania się klinkieru w toku spiekania zwiększając jego odporność na hydratację, jednakże obniżały własności ogniotrwałe.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania ogniotrwałego tworzywa wapienno-chromowego o zwiększonej odporności na hydratację, charakteryzującego się dużą zawartością tekstury i wysokimi własnościami termomechanicznymi przy jednoczesnym zapewnianiu zna-

cznych oszczędności surowców energetycznych z uwagi na temperatury wypalania zarówno klinkieru jak i otrzymywanych z takiego klinkieru tworzyw wapienno-chromowych.

Sposób wytwarzania zwartego ogniotrwałego tworzywa wapienno-chromowego, według wynalazku, polega na tym, że do surowców wapiennych wprowadza się syntetyczny oksychromit wapnia w ilości 20–50% wagowych. Jako surowce wapienne mogą być stosowane: CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wapień. W miejsce syntetyzowanego oksychromitu wapnia może być wprowadzony także tlenek chromowy, rudy chromowe i ich koncentraty, jak również inne związki chemiczne zawierające chrom w ilości pozwalającej na utworzenie podczas spiekania 20–50% wagowych oksychromitu wapnia. Wszystkie składniki poddaje się wspólnemu przemiałowi, następnie formuje się brykiety, które wypala się w temperaturze 1473–1973 K.

Dodatek syntetyzowany oksychromit wapnia, tlenku chromowego lub innych związków chromu pozwalających na utworzenie podczas spiekania klinkieru odpowiednich ilości oksychromitu wapnia, intensyfikuje proces spiekania, bez wyraźnego obniżenia własności ogniotrwałych otrzymanego w temperaturze około 1573 K klinkieru. Występująca w tworzywie faza ciekła związana z topieniem oksychromitu wapnia ma przejściowy charakter. W temperaturach około 1573 K ułatwia spiekanie się klinkieru wapienno-chromowego, w wyższych temperaturach rozkłada się na wysokoogniotrwałe fazy: tlenek wapniowy i chromit wapnia. Klinkier wapienno-chromowy wytworzony sposobem według wynalazku charakteryzuje się porowatością otwartą poniżej 15% i zwiększoną odpornością na hydratację.

W innym wariantcie wykonania sposób wytwarzania ogniotrwałych materiałów wapienno-chromowych polega na przygotowaniu brykietów wapienno-chromowych jak opisano powyżej, po czym brykiety te rozdrabnia się na klinkier i przygotowuje masę w skład której wchodzi: 60–70% wagowych klinkieru wapienno-chromowego o uziarnieniu 0,09–10 mm, korzystnie o uziarnieniu 0,09–4 mm oraz 30–40% wagowych klinkieru wapienno-chromowego o uziarnieniu 0,09 mm. Możliwe jest również wprowadzenie do masy w miejsce frakcji 0–0,9 mm, mieszaniny o składzie oksychromitu wapnia, zawierający CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub wapień oraz tlenek chromowy. Wszystkie składniki masy poddaje się homogenizacji i z ujednoliconej masy formuje się materiały. Uformowane materiały po wysuszeniu wypala się w temperaturze 1473–1873 K. Dodatkowo w skład masy można ewentualnie wprowadzić 1–15% wagowych substancji węglowej.

Rozwiązanie umożliwia wytworzenie tworzywa wapienno-chromowego w postaci klinkieru lub wyrobów ogniotrwałych w oparciu o łatwo dostępne surowce bez konieczności budowy wysokotemperaturowych pieców do spiekania klinkieru.

Istotne znaczenie ma również przewidywana możliwość zastępowania w niektórych urządzeniach cieplnych wyrobów magnezytowych i magnezytowo-chromitowych, których produkcja oparta jest o trudno dostępne surowce przez wyroby wapienno-chromowe wytworzone sposobem według wynalazku.

Przykład I. Masa do wytwarzania klinkieru wapienno-chromowego zawiera 80% wagowych rozdrobnionego wapnia i 20% wagowych syntetycznego oksychromitu wapnia. Syntezy oksychromitu wapnia dokonuje się przez zmieszanie odpowiednich ilości (układ $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$) CaCO_3 lub wapień i Cr_2O_3 , sformowanie brykietów i dwukrotne wypalanie z przytrzymaniem w maksymalnej temperaturze 2 godziny. Wapień i oksychromit wapnia poddaje się wspólnemu przemiałowi do uziarnienia poniżej 0,6 mm. Ze shomogenizowanej masy formuje się brykiety, które następnie spieka się w temperaturze 1573 K przez 2 godziny. Otrzymany klinkier wapienno-chromowy rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 4 mm. Z klinkieru przygotowuje się masę o składzie: 70% wagowych klinkieru 0,09–4 mm, 30% wagowych klinkieru 0–0,09 mm i 4% wagowych poliostanu winylu, wszystkie składniki masy miesza się wspólnie. Z ujednoliconej masy formuje się pod ciśnieniem 100 MPa kształtki. Po wysuszeniu kształtki poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 1573 K przez 2 godziny.

Własności klinkieru wapienno-chromowego:

porowatość otwarta	5%
gęstość pozorna	3,00 g/cm ³
odporność na hydratację w liczbie dni	
do wyraźnych objawów zniszczenia H ₁	17
i całkowitego zniszczenia H ₂	20

Własności wyrobów wapienno-chromowych:

porowatość otwarta	12%
gęstość pozorną	2,80 g/cm ³
ogniotrwałość pod obciążeniem T ₀₆	1923 K

Przykład II. Masa do wytwarzania klinkieru wapienno-chromowego zawiera 85% wagowych wstępnie rozdrobnionego wapnia i 15% wagowych technicznych tlenku chromowego. Wapień i tlenek chromowy poddaje się wspólnemu przemiałowi do uziarnienia poniżej 0,06 mm. Ze shomogenizowanej masy formuje się brykiety, które następnie spieka się w temperaturze 1573 K przez 2 godziny. Otrzymany klinkier wapienno-chromowy rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 4 mm.

Z klinkieru przygotowuje się masę o składzie: 40% wagowych klinkieru 0 — 0,09 mm, 60% wagowych klinkieru 0,09–4 mm i 4% wagowych polioctanu winylu, wszystkie składniki miesza się wspólnie. Z ujednorodnionej masy formuje się pod ciśnieniem 100 MPa kształtki. Po wysuszeniu kształtki poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 1573 K przez 2 godziny.

Własności klinkieru wapienno-chromowego:

porowatość otwarta	4%
gęstość pozorną	3,10 g/cm ³
odporność na hydratację w liczbie dni do wyraźnych objawów zniszczenia H ₁ i całkowitego zniszczenia H ₂	19 22

Własności wyrobów wapienno-chromowych:

porowatość otwarta	10%
gęstość pozorną	2,85 g/cm ³
ogniotrwałość pod obciążeniem T 0,6	1923 K

Przykład III. Masa do wytwarzania klinkieru wapienno-chromowego zawiera 60% wagowych rozdrobnionego wapnia i 40% wagowych koncentratu rudy chromowej. Wapień i koncentrat rudy chromowej poddaje się wspólnemu przemiałowi do uziarnienia poniżej 0,06 mm. Ze shomogenizowanej masy formuje się brykiety, które następnie spieka się w temperaturze 1573 K przez 2 godziny. Otrzymany klinkier wapienno-chromowy rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 4 mm. Z klinkieru przygotowuje się masę o składzie: 30% wagowych klinkieru 0-0,09 mm, 70% wagowych klinkieru 0,09–4 mm i 4% wagowych parafiny. Wszystkie składniki miesza się wspólnie. Z ujednorodnionej masy formuje się pod ciśnieniem 100 MPa kształtki. Po wysuszeniu kształtki poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 1573 K przez 2 godziny.

Własności otrzymanego klinkieru wapienno-chromowego:

porowatość otwarta	5%
gęstość pozorną	3,1 g/cm ³
odporność na hydratację w liczbie dni do wyraźnych objawów zniszczenia H ₁ i całkowitego zniszczenia H ₂	35 38

Własności wyrobów wapienno-chromowych:

porowatość otwarta	12%
gęstość pozorną	2,95 g/cm ³
ogniotrwałość pod obciążeniem T 0,6	1823 K

Przykład IV. Masa do wytwarzania klinkieru wapienno-chromowego zawiera 90% wagowych wodorotlenku wapniowego (wapno hydratyzowane o kontrolowanym składzie chemicznym) i 10% wagowych technicznego tlenku chromowego. Wodorotlenek wapniowy i tlenek chromowy poddaje się wspólnemu przemiałowi do uziarnienia poniżej 0,06 mm. Ze shomogenizowanej masy formuje się brykiety, które następnie spieka się w temperaturze 1573 K przez 2 godziny. Otrzymany klinkier rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 4 mm. Masę do wytwarzania wyrobów wapienno-chromowych przygotowuje się z 50% wagowych klinkieru wapienno-chromowego o uziarnieniu 0,09–4 mm, 20% wagowych klinkieru wapienno-chromowego o uziarnieniu 0-0,09 mm 20% wagowych mieszaniny wapnia i Cr₂O₃ o składzie oksychromitu wapnia (układ CaO-Cr₂O₃),

10% wagowych grafitu o uziarnieniu poniżej 0,1 mm i 4% wagowych polioctanu winylu. Wszystkie składniki miesza się wspólnie. Z ujednoliconiej masy formuje się pod ciśnieniem 100 MPa kształtki. Po wysuszeniu kształtki poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 1573 K przez 2 godziny.

Własności otrzymanego klinkieru wapienno-chromowego:

porowatość otwarta	6%
gęstość pozorna	3,00 g/cm ³
odporność na hydratację w liczbie dni	
do wyraźnych objawów zniszczenia H ₁	18
i całkowitego zniszczenia H ₂	20
Własności wyrobów wapienno-chromowych:	
porowatość otwarta	14%
gęstość pozorna	2,75 g/cm ³
ogniotrwałość pod obciążeniem T 0,6	1823 K

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ogniotrwałego tworzywa wapienno-chromowego polegający na rozdrobnieniu surowców, formowaniu brykietów i wypalaniu, **znamienny tym**, że do CaO i/lub Ca(OH)₂ i/lub CaCO₃ i/lub wapienia wprowadza się syntetyzowany oksychromit wapnia w ilości 20–50% wagowych i/lub tlenek chromowy lub/i koncentraty rud chromowych i/lub inne związki chemiczne zawierające chrom w ilości pozwalającej na utworzenie podczas spiekania 20–50% wagowych oksychromitu wapnia, przy czym przed uformowaniem brykietów surowce poddaje się wspólnemu przemiałowi, a brykiety wypala się w temperaturze 1473–1873 K.

2. Sposób wytwarzania ogniotrwałego tworzywa wapienno-chromowego polegającego na przygotowaniu masy przez rozdrobnienie i mieszaniu składników, formowaniu materiałów, suszeniu i wypalaniu, **znamienny tym**, że do CaO i/lub Ca(OH)₂ i/lub CaCO₃ i/lub wapienia wprowadza się syntetyzowany oksychromit wapnia w ilości 20–50% wagowych i/lub tlenek chromowy i/lub koncentraty rud chromowych i/lub inne związki chemiczne zawierające chrom w ilości pozwalającej na utworzenie podczas spiekania 20–50% wagowych oksychromitu wapnia, po czym przed uformowaniem brykietów surowce poddaje się wspólnemu przemiałowi, a brykiety wypala w temperaturze 1473–1873 K, po czym brykiety rozdrabnia się na klinkier i przygotowuje masę składającą się z 60–70% wagowych klinkieru wapienno-chromowego o uziarnieniu 0,09–10 mm, korzystnie o uziarnieniu 0,09–4 mm oraz 30–40% wagowych klinkieru wapienno-chromowego o uziarnieniu 0–0,09 mm lub z kompozycji klinkieru wapienno-chromowego z mieszaniną o składzie oksychromitu wapnia, zawierającego CaCO₃ i/lub Ca(OH)₂ i/lub wapień oraz tlenek chromowy o uziarnieniu 0–0,09 mm w odniesieniu do wszystkich składników mieszaniny, po czym wszystkie składniki masy poddaje się homogenizacji i ujednoliconia masę, formuje z niej wyroby, które po wysuszeniu wypala się w temperaturze 1473–1873 K.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w skład masy wprowadza się 1–15% wagowych substancji węglowej.