

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215707**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **392697**

(51) Int.Cl.
C04B 35/03 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **19.10.2010**

(54)

Sposób wytwarzania materiałów ogniotrwałych z dolomitu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.04.2012 BUP 09/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2014 WUP 01/14

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWA DRYGALSKA, Kraków, PL
JERZY PIECH, Kraków, PL
STANISŁAWA DALCZYŃSKA-JONAS,
Kraków, PL
FRANCISZEK NADACHOWSKI, Kraków, PL
MAŁGORZATA SKALSKA, Dębica, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Agnieszka Staniszevska

PL 215707 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiałów ogniotrwałych z dolomitu, przeznaczonych na obmurza obiektów pracujących w wysokich temperaturach, między innymi części pieców przemysłu cementowego, wanien szklarskich, kadzi do rafinacji stali, urządzeń przemysłu ceramicznego i chemicznego.

Znane z literatury, (F.Nadachowski, Zarys technologii materiałów ogniotrwałych, Katowice, Śląskie Wydawnictwo Techniczne 1995; J.Piech, Wyłożenia ogniotrwałe pieców i urządzeń ciepłych, Kraków 1997), sposoby wytwarzania materiałów ogniotrwałych z zastosowaniem dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ wykorzystują tzw. klinkier dolomitowy, tj. produkt otrzymany przez wyprażenie i spieczenie naturalnego dolomitu. Obydwa główne składniki klinkieru dolomitowego, tj. tlenek wapnia CaO i tlenek magnezu MgO są wysokoogniotrwałe. Ich temperatura topnienia wynosi powyżej 2600°C . Jednakże wysoka podatność klinkieru dolomitowego na hydratację, a zwłaszcza wapna CaO i towarzyszący jej wzrost objętości produktów, powoduje dezintegrację ziaren klinkieru dolomitowego, co w sposób istotny utrudnia otrzymywanie wyrobów o określonym kształcie i własnościach. Zjawisko hydratacji ujawnia się w zakresie podwyższonych temperatur, tj. w granicach $100\text{--}300^\circ\text{C}$. Teoretycznie możliwym sposobem stabilizacji wolnego CaO występującego w prażonym dolomicie jest związanie go z precyzyjnie dobraną ilością dwutlenku krzemu SiO_2 , tak aby w wyniku reakcji wapno zostało związane w trwałe krzemiany trójwapniowy Ca_3SiO_5 . Wymaga to jednak dokładnej homogenizacji mieszaniny gdyż w sąsiedztwie ziaren tlenku krzemu SiO_2 powstawać może lokalnie uboższy w wapno krzemian dwuwapniowy Ca_2SiO_4 , ulegający przemianom polimorficznym ze zmianą objętości o ok. 12%. Skutkiem tego jest dyspersyjny rozpad spieku.

Związanie wolnego wapna w wyprażonym dolomicie można też uzyskać mieszając mączkę dolomitową z dwutlenkiem cyrkonu ZrO_2 lub z tańszym piaskiem cyrkonowym ZrSiO_4 . W pierwszym przypadku, wapno związane będzie w ogniotrwałe cyrkoniany wapnia CaZrO_3 , a w przypadku drugim obok cyrkonianu wapnia powstaną jeszcze ogniotrwałe krzemiany trój- i dwu-wapniowy: Ca_3SiO_5 i Ca_2SiO_4 , które są współtrwałe z peryklazem MgO (E.Drygalska, J.Piech., Ceramika/Ceramics, 80, 2003, str. 725).

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr PL78733, sposób wytwarzania klinkieru ogniotrwałego z zastosowaniem piasku cyrkonowego, polegający na tym, że dolomit w ilości 75-85% wagowych i piasek cyrkonowy w ilości 15-25% wagowych miesza się przez wspólny przemiał i brykietuje pod ciśnieniem, brykiety praży się wstępnie w temperaturze $1350\text{--}1500^\circ\text{C}$, następnie otrzymany kalcynat dolomitowo-cyrkonowy miele się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, brykietuje, po czym wypala w temperaturze $1620\text{--}1700^\circ\text{C}$.

Znany jest także z polskiego zgłoszenia nr P.380106 sposób wytwarzania zwarte go tworzywa wysokoogniotrwałego, polegający na termicznej obróbce surowców, takich jak dolomit i tlenek cyrkonu. Charakteryzuje się m.in. 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 cyrkonianu wapnia, następnie z młewa formuje się brykiety lub kształtki, które wypala się w jednostopniowym procesie w temperaturze $1400\text{--}1800^\circ\text{C}$.

Znane są także sposoby wiązania wapna z tlenkiem glinu. W zależności od proporcji ilościowych CaO i Al_2O_3 w ich mieszaninie powstawać będą odpowiednie ogniotrwałe gliniany wapnia, które mogą być samodzielnym tworzywem ogniotrwałym lub też dodawanym jako składnik modyfikujący właściwości innych materiałów ogniotrwałych, np. korundowych, magnezjowych czy magnezjowo-spinelowych (S.Jonas, F.Nadachowski, Ceramika/Ceramics, 82 (2003), str. 242-253).

Znany jest z polskiego zgłoszenia nr 376244, sposób wytwarzania bezkrzemianowego kruszywa ogniotrwałego, pozwalający na wytwarzanie takiego materiału ogniotrwałego, który charakteryzuje się współczynnikiem rozszerzalności bliskim zeru, a nawet w pewnych zakresach temperatury, ujemnym. W jednym z rozwiązań polega on na tym, że sporządza się masę o składzie 75 do 76,5% wagowych tlenku glinowego Al_2O_3 i 23,5 do 25% wagowych wapna palonego CaO , którą brykietuje się i wypala doprowadzając ją do maksymalnej temperatury w granicach $1610\text{--}1650^\circ\text{C}$.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania takiego materiału ogniotrwałego, który charakteryzuje się bardzo niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Materiał ten może być jedynym składnikiem wyrobów ogniotrwałych lub też może być dodatkiem do mas na inne wyroby, poprawiającym ich odporność na nagłe zmiany temperatury.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że sprasowaną w formie brykietów mieszaninę dolomitu i tlenku glinu drobno zmielonych w postaci tzw. mąki wypala się w temperaturze 1500°C-1600°C. Przy czym, ilość tlenku glinu jest tak dobrana, że jest on tu reagentem wiążącym wolne tlenki z dolomitu, z utworzeniem materiału o wysokiej ogniotrwałości. W czasie wypalania zachodzą w mieszaninie reakcje wysokotemperaturowej syntezy. W toku tej syntezy dochodzi do utworzenia się, z tlenków zasadowych (CaO i MgO) oraz tlenku glinowego, dwu nowych ogniotrwałych minerałów (faz stałych): dwuglinianu wapniowego CaAl_4O_7 i spinelu magnezowego MgAl_2O_4 .

Aby uzyskać zamierzony skład fazowy wypalonego materiału, trzeba zastosować określony, wyliczony z danych stechiometrycznych, skład wyjściowej mieszaniny dolomitu i tlenku glinowego. W tym składzie, w proporcjach wagowych, dołącza się do jednostki wagowej dolomitu surowego, wyliczoną ilość tlenku glinu jako sumę zawartości CaO w dolomicie pomnożonej x 3,64 i zawartości MgO w dolomicie pomnożonej x 2,55. W praktyce odpowiada to zwykle udziałowi ponad 1/3 mąki dolomitowej w mieszaninie. W ocenie składu chemicznego surowców można nie brać pod uwagę zawartości domieszek, takich jak krzemionka i tlenek żelaza w dolomicie, ponieważ ich reakcja z CaO w toku wypalania nie przesuwają proporcji $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w głównej masie materiału w kierunku obniżającym ogniotrwałość (ewentualny nadmiar CaO w tej proporcji powodowałby powstawanie trójskładnikowej cieczy w 1550°C zgodnie z diagramem fazowym nr 596 wg. Phase diagrams for ceramists, 1964). Niewielkie obniżenie proporcji $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pociąga za sobą tworzenie się w materiale małych ilości innego glinianu wapniowego - hibonitu $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ o ogniotrwałości wyższej, niż ogniotrwałość dwuglinianu. Taki skład fazowy jest korzystny dla wielu zastosowań, dlatego w rozwiązaniu według wynalazku, przyjęto zakresy proporcji składników masy wyjściowej przesunięte (w odniesieniu do ścisłych proporcji stechiometrycznych), w kierunku umożliwiającym tworzenie się w wypalonym materiale, oprócz wymienionych dwu głównych faz, także pewnej ilości hibonitu. Zgodnie z tym założeniem, z jedną część wagową dolomitu miesza się tlenek glinu, gdzie ilość tlenku glinu oblicza się jako sumę zawartości CaO w dolomicie pomnożonej x 3,7-4,0 i zawartości MgO w dolomicie pomnożonej x 2,6-3,0. Następnie tak sporządzoną mieszaninę wypala się w temperaturze 1500°C-1600°C. Oba wymienione tlenki zasadowe, które powstają początkowo w wypalanej masie wskutek rozkładu, tzw. dekarbonizacji surowca dolomitowego, podlegają w dalszej fazie wypalania całkowitemu przereagowaniu z tlenkiem glinowym, z utworzeniem wymienionych wyższej glinianów Ca i Mg.

Zaletami pierwszej z tych faz, CaAl_4O_7 , są: bardzo mała rozszerzalność cieplna oraz odporność na korozję pod działaniem tlenków alkalicznych. Zaletami drugiej fazy, MgAl_2O_4 , są m.in.: bardzo wysoka ogniotrwałość (temperatura topnienia 2135°C) oraz szczególna odporność na działanie żelazistych żużli. Odporność ta wynika z rozpuszczania się tlenku żelaza FeO w fazie stałej w sieci krystalicznej spinelu oraz powstania ogniotrwałego produktu reakcji (wg. Phase diagrams for ceramists 1964, diagram nr 26).

P r z y k ł a d

100 kg mąki surowego dolomitu o zawartości 30,1% wagowych CaO, 22,1% wagowych MgO i < 1,0% wagowych domieszek (krzemionka i tlenek żelaza), zmieszano, stosując wspólny przemiał w młynku kulowym z 170,0 kg tlenku glinowego o zawartości 99,7% Al_2O_3 . W otrzymanej mieszaninie na jedną część wagową dolomitu przypadło 1,7% wagowych części tlenku glinowego. Z masy uformowano brykiety, które wypalono w temperaturze 1550°C, utrzymując tę maksymalną temperaturę przez czas 1 godz. Analiza fazowa gotowego materiału sporządzonego według wynalazku potwierdziła, że składa się on głównie z dwuglinianu wapniowego CaAl_4O_7 i spinelu magnezowego MgAl_2O_4 , z małą domieszką hibonitu $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Oznaczona w zakresie temperatury do 900°C rozszerzalność cieplna, wynosiła około 0,55%, była więc korzystnie niższa od tej typowej dla samego spinelu (0,8%), a zwłaszcza od tej typowej dla tlenków zasadowych, składników klinkieru dolomitowego (1,1-1,2%).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania materiałów ogniotrwałych z dolomitu, **znamienny tym**, że w składzie mieszaniny wyjściowej, z jedną częścią wagową dolomitu miesza się tlenek glinu, gdzie ilość tlenku glinu oblicza się jako sumę zawartości CaO w dolomicie pomnożonej x 3,7-4,0 i udziału zawartości MgO w dolomicie pomnożonej x 2,6-3,0, a następnie tak sporządzoną mieszaninę wypala się w temperaturze 1500°C-1600°C.

