RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236014**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410850**

(22) Data zgłoszenia: **31.12.2014**

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

(54) **Sposób otrzymywania kruszywa ogniotrwałego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.07.2016 BUP 14/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.2020 WUP 19/20

(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
ARTUR BRADECKI, Tarnów, PL
ILONA JASTRZĘBSKA, Kraków, PL
RYSZARD PROROK, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 236014 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kruszywa ogniotrwałego na bazie cyrkonianu wapnia, znajdującego zastosowanie w technologii wytwarzania mas ogniotrwałych, zawierających substancję węglową.

Znany jest powszechnie sposób wytwarzania cyrkonianu wapnia, półproduktu stosowanego w przemyśle materiałów ogniotrwałych, powstającego w dwustopniowym procesie spiekania kamienia wapiennego z tlenkiem cyrkonu w zakresie temperatur 1200–1700°C. Znane są także sposoby otrzymywania półproduktów zawierających cyrkonian wapnia, występujący w kombinacji z innymi ogniotrwałymi składnikami tlenkowymi, takimi jak: tlenek magnezu albo spinel, metodą spiekania jedno- lub dwustopniowego w temperaturze powyżej 1200°C.

Z polskiego opisu patentowego PL 212579 B1 znany jest sposób wytwarzania tworzywa wysokoogniotrwałego zawierającego cyrkonian wapnia i tlenek magnezu polegający na jednostopniowym wypaleniu w temperaturze 1400–1800°C mieszaniny naturalnego dolomitu z tlenkiem cyrkonu, dodanym w ilości zapewniającej pełne wysycenie tlenku wapnia. Z tego samego opisu znany jest również sposób wytwarzania zwartego tworzywa wysokoogniotrwałego z cyrkonianem wapnia uzyskiwany metodą spiekania dwustopniowego w temperaturach do 1200°C oraz 1400–1600°C.

Z innego polskiego opisu patentowego PL 212580 B1 znany jest sposób wytwarzania zwartego klinkieru ogniotrwałego z cyrkonianem wapnia i spinelem, polegający na termicznej obróbce surowców, takich jak: dolomit, stabilizowany lub niestabilizowany tlenek cyrkonu i tlenek glinu w temperaturze 1400–1800°C. Z tego samego opisu znany jest również sposób wytwarzania zwartego klinkieru ogniotrwałego w dwustopniowym procesie spiekania dolomitu z tlenkiem cyrkonu i tlenkiem glinu wprowadzanych w ilości zapewniającej pełne przereagowanie tlenku wapnia do cyrkonianu wapnia oraz tlenku glinu do spinelu w temperaturach do 1200°C oraz 1400–1600°C.

Z chińskiego opisu patentowego CN 1420103 A znany jest sposób otrzymywania cyrkonianu wapnia w procesie topienia w indukcyjnym piecu tyglowym z naturalnych surowców: niestabilizowanego tlenku cyrkonu o zawartości powyżej 97% ZrO_2 oraz wapienia zawierającego powyżej 54% $CaCO_3$ będącego źródłem CaO, które to składniki zestawia się w proporcji masowej odpowiednio (63–43):(37–57), homogenizuje i topi w temperaturze od 2200°C do 2300°C. Stopiony materiał o udziale składników tlenkowych mieszczących się w granicy $2,3 \leq ZrO_2/CaO \leq 3,3$ poddaje się formowaniu wtryskowemu lub zestala i następnie kruszy do uziarnienia poniżej 0,4 mm.

Znany jest także z chińskiego opisu patentowego CN 102001705 A sposób otrzymywania cyrkonianu wapnia metodą kalcynacji z surowców: wodorotlenku cyrkonu lub zasadowego węglanu cyrkonu oraz $CaCO_3$ lub $Ca(OH)_2$ zestawionych w ilości zapewniającej całkowite związanie tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu na cyrkonian wapnia. Z surowców przygotowuje się wodną zawiesinę, która kolejno poddawana jest procesowi filtracji odśrodkowej zapewniającej uzyskanie materiału o wilgotności rzędu 40–50% i kalcynacji w temperaturze od 850°C do 1200°C w piecu tunelowym.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 2721117 znany jest także proces wytwarzania cyrkonianu wapnia z krzemianu cyrkonu i tlenku wapnia z ewentualnym udziale topnika lub CaF_2 drogą syntezy wysokotemperaturowej w temperaturze 1427–1982°C. Towarzyszące fazy krzemianowe, powstałe w toku procesu, są oddzielane od $CaZrO_3$ na drodze separacji mechanicznej i ługowania kwasem HCl lub H_2SO_4.

W amerykańskim opisie patentowym US 2756126 ujawniono sposób wytwarzania węglika cyrkonu, który opiera się na reakcji cyrkononośnych surowców, takich jak: cyrkonian wapnia, stabilizowany wapniem tlenek cyrkonu lub mieszaniny tlenków CaO i ZrO_2 z węglem w temperaturze około 2200°C. W wyniku karbotermicznej redukcji tlenków CaO i ZrO_2 węglem dodawanym z pewnym nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznej przypadającej na węgliki, otrzymuje się materiał kompozytowy, który poddawany jest kolejno procesowi rozdrabniania do uziarnienia poniżej 2 mm, a także separacji faz węglikowych na drodze hydratacji i ługowania.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania kruszywa ogniotrwałego w postaci klinkieru cyrkonowego na bazie cyrkonianu wapnia zawierającego składnik nietlenkowy w postaci węglika cyrkonu o korzystnej mikrostrukturze i pożądanych właściwościach użytkowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że naturalny kamień wapienny miesza się przez wspólny przemiał z tlenkiem cyrkonu w ilości zapewniającej przereagowanie całej ilości tlenku wapnia, powstałego po dekarbonatyzacji $CaCO_3$ z kamienia wapiennego do cyrkonianu wapnia oraz umożliwiającej utworzenie dodatkowo węglika cyrkonu, odpowiadającej ponad stechiometryczną wartość po-

trzebną do utworzenia $CaZrO_3$. Następnie z mlewa formuje się brykiety, które poddaje się jednostopniowej obróbce cieplnej, wypalając je w temperaturze 1100–1200°C. Powstały kalcynat miele się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, następnie miesza z dodatkiem substancji węglonośnej dodawanej w ilości 5–30% masowych i topi w elektrycznym piecu łukowym w temperaturze przekraczającej 2345°C, otrzymując kruszywo zawierające cyrkonian wapnia w ilości 70–100% masowych, węglik cyrkonu w ilości 1–30% masowych oraz ewentualnie tlenek cyrkonu stabilizowany jonami wapnia w ilości 0,5–5% masowych.

Zastosowany, w sposobie według wynalazku, kamień wapienny może zawierać domieszki w postaci tlenków, takich jak: SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, Al_2O_3, MgO i TiO_2 w łącznej ilości max. 2,5%, a zastosowany tlenek cyrkonu może być stabilizowany lub niestabilizowany wapniem.

Korzystnie jako substancję węglonośną stosuje się grafit, sadzę lub elektrody węglowe pochodzące z recyklingu.

Sposób według wynalazku, pozwala w trakcie procesu topienia z kalcynatu, otrzymanego na etapie wstępnej obróbki cieplnej z kamienia wapiennego, będącego źródłem CaO oraz z tlenku cyrkonu, otrzymać wysokoogniotrwały produkt. W wyniku prowadzonej syntezy powstaje jednorodne tworzywo topione o korzystnej mikrostrukturze z głównym składnikiem fazowym – cyrkonianem wapnia $CaZrO_3$, zawierające dodatkowo ZrC oraz stabilizowany jonami wapnia ZrO_2.

We wstępnej fazie procesu, na etapie kalcynacji w temperaturze do 1200°C węglan wapnia $CaCO_3$ ulega rozkładowi na CaO, po czym następuje wstępne przereagowanie powstałego tlenku wapnia z tlenkiem cyrkonu. Uzyskany półprodukt po wypaleniu w temperaturze do 1200°C składa się głównie z cyrkonianu wapnia, tlenku cyrkonu stabilizowanego jonami wapnia oraz wolnego tlenku wapnia. Podczas procesu topienia, powyżej temperatury 2345°C w atmosferze utleniająco-redukcyjnej, otrzymuje się wysokoogniotrwałe tworzywo składające się z co najmniej z 50% masowych $CaZrO_3$ oraz ZrC i ZrO_2 stabilizowany jonami wapnia.

W wyniku syntezy ogniowej prowadzonej metodą topienia w atmosferze utleniająco-redukcyjnej powstaje tworzywo o korzystnej mikrostrukturze, w którego składzie fazowym występują kryształy wysokoogniotrwałego cyrkonianu wapnia o temperaturze topnienia około 2345°C posiadające rozmiary do ponad 1 mm, wtrącenia homogenicznie rozmieszczonych kryształów roztworu stałego CaO w ZrO_2 o rozmiarach do ok. 100 μm oraz submikronowe wtrącenia węglika cyrkonu. Sposób według wynalazku pozwala uzyskać wielofazowe topione tworzywo wysokoogniotrwałe tlenkowo-nietlenkowe o pożądanych cechach użytkowych, związanych przede wszystkim z jego bardzo dobrą trwałością w wysokich temperaturach, bardzo dobrą przewodnością cieplną oraz bardzo dobrą odpornością na utlenianie, a także bardzo dobrą odpornością na nagłe zmiany temperatury i na korozję chemiczną, przeznaczone dla materiałów ogniotrwałych dla przemysłu hutniczego.

P r z y k ł a d 1.

Do sporządzenia topionego kruszywa ogniotrwałego na bazie cyrkonianu wapnia z węglikiem cyrkonu otrzymanego sposobem według wynalazku na drodze spiekania i topienia wykorzystano kamień wapienny o zawartości domieszek poniżej 2,5% masowych oraz niestabilizowany tlenek cyrkonu. Surowce: kamień wapienny w ilości 44,1% masowych oraz techniczny tlenek cyrkonu w ilości 55,9% masowych miele się w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm, po czym formuje brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się w temperaturze 1200°C przez 10 godzin. Następnie powstały kalcynat miele się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, miesza z dodatkiem grafitu w ilości 12% masowych i topi się w elektrycznym piecu łukowym. W składzie fazowym otrzymanego produktu topionego występuje głównie cyrkonian wapnia $CaZrO_3$ w ilości 97,3% masowych oraz niewielkie ilości węglika cyrkonu ZrC – 1,5% masowych i stabilizowany jonami wapnia tlenek cyrkonu ZrO_2 – 1,2% masowych.

P r z y k ł a d 2.

Do sporządzenia topionego tworzywa ogniotrwałego na bazie cyrkonianu wapnia z węglikiem cyrkonu otrzymanego według wynalazku na drodze spiekania i topienia wykorzystano kamień wapienny o zawartości domieszek poniżej 2,5% masowych oraz niestabilizowany tlenek cyrkonu. Surowce: kamień wapienny w ilości 36,4% masowych i techniczny tlenek cyrkonu w ilości 63,6% masowych miele się w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm, a następnie formuje brykiety pod ciśnieniem 120 MPa, które wypala się w temperaturze 1200°C przez 10 godzin. Następnie powstały kalcynat miele się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, miesza z dodatkiem grafitu w ilości 6% masowych i topi w elektrycznym piecu łukowym. W składzie fazowym otrzymanego kruszywa występuje głównie cyrkonian wapnia $CaZrO_3$ w ilości 80,0% masowych oraz węglik cyrkonu ZrC – 16,2% masowych oraz stabilizowany jonami wapnia tlenek cyrkonu ZrO_2 – 3,8% masowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kruszywa ogniotrwałego polegający na termicznej obróbce mieszaniny tlenku cyrkonu oraz surowca, będącego źródłem tlenku wapnia, **znamienny tym**, że naturalny kamień wapienny miesza się przez wspólny przemiał z tlenkiem cyrkonu w ilości zapewniającej przereagowanie całej ilości tlenku wapnia, powstałego po dekarbonatyzacji $CaCO_3$ z kamienia wapiennego do cyrkonianu wapnia oraz umożliwiającej utworzenie dodatkowo węglika cyrkonu, odpowiadającej ponad stechiometryczną wartość potrzebną do utworzenia $CaZrO_3$, następnie z mlewa formuje się brykiety, które poddaje się jednostopniowej obróbce cieplnej, wypalając je w temperaturze 1100–1200°C, po czym powstały kalcynat miele się do uziarnienia poniżej 0,2 mm. następnie miesza z dodatkiem substancji węglonośnej dodawanej w ilości 5–30% masowych i topi w elektrycznym piecu łukowym w temperaturze przekraczającej 2345°C, otrzymując kruszywo zawierające cyrkonian wapnia w ilości 70–100% masowych, węglik cyrkonu w ilości 1–30% masowych oraz ewentualnie tlenek cyrkonu stabilizowany jonami wapnia w ilości 0,5–5% masowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kamień wapienny zawierający domieszki w postaci tlenków, takich jak: SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, Al_2O_3, MgO i TiO_2 w łącznej ilości max. 2,5%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się tlenek cyrkonu stabilizowany lub niestabilizowany wapniem.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węgiel wprowadza się w postaci grafitu, sadzy lub elektrod węglowych pochodzących z recyklingu.