



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **24602** (13) **U**
(51) МПК
C04B 35/04 (2007.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**видається під
відповідальність
власника
патенту**(54) ШИХТА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛІДНИХ ВОГНЕТРИВІВ**

1

2

(21) u200700997

(22) 31.01.2007

(24) 10.07.2007

(46) 10.07.2007, Бюл. № 10, 2007 р.

(72) Малишев Ігор Петрович, Троян Валерій Данилович, Федосєєв Володимир Петрович, Шапова-лова Тетяна Федорівна, Трошенков Микола Олександрович, Нікуленко Дмитро Вікторович

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ЗА-ПОРІЖВОГНЕТРИВ"

(57) 1. Шихта для виготовлення периклазошпінелідних вогнетривів, що містить зернистий високозалізистий периклазовий порошок і тонкомелений високозалізистий периклазовий порошок, зернистий плавлений периклазовий порошок та зернистий і тонкомелений хромконцентрат, а також сполучне, яка **відрізняється** тим, що зернистий плавлений периклазовий порошок має розмір фракції менше 1 мм.2. Шихта за п. 1, яка **відрізняється** тим, що зернистий плавлений периклазовий порошок містить 97 % MgO.3. Шихта за п. 1 або п. 2, яка **відрізняється** тим, що зернистий і тонкомелений високозалізисті периклазові порошки містять 88 % MgO.4. Шихта за п. 3, яка **відрізняється** тим, що співвідношення периклазових порошків із вмістом MgO 88 % та периклазового порошку зі вмістом MgO 97 % складає 3:1.5. Шихта за п. 4, яка **відрізняється** тим, що співвідношення тонкомеленого високозалізистого периклазового порошку та тонкомеленого хромконцентрату складає 3:7-1:1.6. Шихта за п. 5, яка **відрізняється** тим, що співвідношення зернистого і тонкомеленого хромконцентрату складає 0,37-3.7. Шихта за будь-яким з пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що має наступне співвідношення компонентів, мас. %:

зернистий і тонкомелений високозалізисті периклазові порошки	40-50
зернистий плавлений периклазовий порошок	10-20
зернистий і тонкомелений хромконцентрат	20-33
сполучне	решта.

8. Шихта за п. 7, яка **відрізняється** тим, що як сполучне містить лігносульфонат технічний.

Корисна модель відноситься до виробництва високостійких вогнетривів для футерівки склепін мартенівських і електросталеплавильних металургійних агрегатів.

Вогнетриви – матеріали і вироби, що виготовляються переважно з мінеральної сировини, які володіють вогнетривкістю (здатністю протистояти високим температурам не розплавляючись) і які витримують при високій температурі будівельне навантаження. Вогнетриви виготовляють у виді виробів, що мають при випуску визначену форму (цеглини, фасонні вироби різного ступеня складності, великоблочні вироби), і неформованих вогнетривів (маси, суміші, мертелі, порошки, кускові матеріали та ін.). По хіміко-мінеральному складу вогнетриви поділяють на типи: магнезійні, магнезійно-шпінелідні, кремнеземисті, алюмосилі-

катні, глиноземисті, глиноземовапняні, магнезійно-вапняні, магнезійно-силікатні, хромисті, цирконисті, оксидні, вуглецеві, карбідкремнієві і безкисневі. Всередині кожного типу виділені групи, що розрізняються по вмісту визначальних компонентів. При проектуванні теплових агрегатів, їх будівництві, ремонті, в експлуатації виникають задачі, пов'язані з вибором вогнетривів. Від правильного вирішення цих задач залежать нормальна робота агрегатів, термін їх служби, величина міжремонтних періодів, можливості інтенсифікації процесів, якість продукції та інші показники. Вибір вогнетривів визначається умовами служби і показниками якості вогнетривів.

Магнезійні вогнетриви на основі периклазу і хроміту відіграють ведучу роль у футерівці високо-температурних теплових агрегатів, насамперед у

(13) **U**(11) **24602**(19) **UA**

сталеплавильних печах. Конкретно периклазошпінелідний тип вогнетривів входить у клас основних вогнетривів, де займає особливе місце завдяки своїм специфічним властивостям. Тип вогнетриву визначається його хімічним складом, зокрема вмістом оксидів магнію і хрому. Периклазошпінелідні вогнетриви включають у свій склад MgO понад 60% і Cr_2O_3 від 5 до 18%, тобто дані вироби містять спечений магнезит у переважній кількості, а також хроміт. Також для цих виробів характерне використання хроміту в тонких зернах. Однак при використанні існуючих вогнетривів найчастіше виникають проблеми, зв'язані з їх недостатньою термостійкістю, що у свою чергу приводить до зменшення терміну експлуатації футерівки, виконаної з зазначених вогнетривів. Низька термостійкість вогнетривів зв'язана з недостатньою кількістю прямих зв'язків між магнезитовими зернами і шпінелідною зв'язкою, що у свою чергу зв'язано як зі складом шихти для виготовлення вогнетривів, так і з розміром фракції компонентів шихти для виготовлення вогнетривів.

Одним з основних параметрів шихти, що використовується для виробництва вогнетривів, зокрема периклазошпінелідних вогнетривів, є пористість, що має велике значення, особливо при впливі на вогнетриви рідких і газоподібних агресивних речовин. В даний час для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів використовуються шихти, основними компонентами яких є периклазові порошки з розміром фракції компонентів від 3 до 1 мм. Однак застосування такої шихти для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів приводить до недостатньої їх щільності, що обумовлено збільшенням їх пористості. Варто прагнути до застосування більш щільних вогнетривів, що на термостійкість периклазошпінелідних вогнетривів. Вогнетриви в службі часто витримують температурні коливання, нерідко досить різкі, тому термостійкість при виборі вогнетриву необхідно приділяти увагу. Також застосування шихти з зазначеним фракційним складом приводить до зниження межі міцності при стиску, що є важливим параметром, оскільки визначає не тільки будівельну міцність вогнетривів, але і якість їх структури. Крім того, при використанні існуючих шихт для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів не вдається досягти збільшення прямих зв'язків між магнезитовими зернами і шпінелідною зв'язкою, що обумовлює погіршення показників перерахованих вище параметрів. Також недоліком шихт з описаним фракційним складом є те, що вогнетриви, отримані з зазначених шихт, мають структуру, що характеризується нерозвиненим прямим зв'язком між кристалами, розділеними прошарками низькоплавких шпінелей, тому вироби, виконані з існуючих шихт, мають недостатню механічну міцність при високих температурах, зокрема при температурах $\geq 1650^\circ\text{C}$.

У зв'язку з вищесказаним у даний час існують тенденції, спрямовані на поліпшення властивостей периклазошпінелідних вогнетривів за рахунок використання при виробництві зазначених вогнетривів шихти, що включає високоякісну, з мінімальною кількістю домішок вихідну сировину. Крім того, найбільш важливою умовою поліпшення власти-

востей периклазошпінелідних вогнетривів є пошук переважного фракційного складу компонентів шихти.

Найбільш близьким аналогом корисної моделі, що заявляється, є шихта для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів, описана в [патенті України №65774], що містить зернистий і тонкомелений спечений високозалістий периклазовий порошок і зернистий спечений периклазовий порошок і тонкомелений хромконцентрат. При цьому зернисті периклазові порошки мають розмір фракції від 3 до 1 мм.

Недоліком описаної шихти є досить висока пористість, що обумовлює зниження щільності шихти, що у свою чергу негативно впливає на межу міцності при стиску, а також низька термостійкість шихти.

В основу корисної моделі поставлена задача створити таку шихту для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів, яка завдяки оптимально підбраному фракційному складу і застосуванню високочистої сировини забезпечить можливість підвищення фізико-механічних характеристик вогнетривів при температурі $\geq 1650^\circ\text{C}$, забезпечить зменшення додаткової усадки при температурі 1650°C , збільшення металошлакостійкості і термостійкості, що у свою чергу збільшить термін служби периклазошпінелідних вогнетривів.

Поставлена задача вирішена тим, що розроблено шихту для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів, що містить спечений зернистий і тонкомелений високозалістий периклазовий порошок, зернистий плавлений периклазовий порошок, зернистий і тонкомелений хромконцентрат, а також сполучне, при цьому зернистий плавлений периклазовий порошок має розмір фракції менше 1 мм.

Хімічний склад периклазошпінелідних вогнетривів з достатньою точністю характеризується штиком компонентною системою $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, у якій основним носієм високовогнетривких властивостей є окис магнію і її високовогнетривкі сполучення, такі як MgCr_2O_4 , MgAl_2O_4 і MgFe_2Al_4 .

Доцільним є введення до складу шихти зернистого плавненого периклазового порошку фракції менше 1 мм, зерна якого при високотемпературному випалі є центрами рекристалізації, тобто росту кристалів з більш досконалою структурою за рахунок збільшення кількості прямих зв'язків між магнезитовими зернами і шпінелідною зв'язкою. Спостерігається інтенсивне зрощування кристалів у точках їх контактів. Збільшення кількості прямих зв'язків, що утворюються, дозволяє одержувати більш щільні і міцні вогнетриви, пористість яких складає менш ніж 15%, а щільність збільшується до значення $3,2\text{ г/см}^3$, при цьому межа міцності при стиску збільшується до значень 70-100 МПа. Поліпшення зазначених фізико-механічних характеристик вогнетривів забезпечує у свою чергу підвищення термостійкості вогнетривів до 10 теплотзмін, а, отже, і терміну їх служби.

Експериментально доведено, що при вмісті в складі шихти тільки периклазового порошку з розміром фракції більш ніж 1 мм, зокрема з розміром фракції від 3 до 1 мм, досить різко знижується

щільність і міцність вогнетривів, вироблених з такої шихти, що у свою чергу приводить до погіршення фізико-механічних характеристик вогнетривів і зниженню терміну їх служби.

Переважає хімічний склад шихти для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів, при якому зернистий плавлений периклазовий порошок містить 97% MgO, зернистий і тонкомелений спечені високоталістий периклазовий порошок містять 88% MgO, при цьому співвідношення спеченого високоталістий периклазового порошку зі вмістом MgO 88% і плавненого периклазового порошку зі вмістом MgO 97% складає 3:1. Вміст оксиду магнію MgO у шихті для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів найбільш істотно впливає на підвищення терміну служби вогнетривів у футерівці теплових агрегатів.

Переважає в введення до складу шихти зернистого і тонкомеленого хромконцентрату в співвідношенні від 0,37 до 3. Співвідношення тонкомеленого високоталістий периклазового порошку і тонкомеленого концентрату складає від 3:7 до 1:1. При цьому тонке здрибнювання хромконцентрату (хроміту) виконується разом з периклазовим порошком зі вмістом MgO 88% з метою забезпечення при випалі вогнетривів максимального зв'язування легкоплавких домішок хромконцентрату в високоталістий сполучення.

Введення до складу шихти периклазового порошку різного хімічного складу зі вмістом MgO від 88 до 97% і різного фракційного складу в сполученні з зернистим і тонкомеленим хромконцентратом забезпечує створення прямих зв'язків «периклаз-шпінелід-периклаз», що поліпшує фізико-механічні характеристики шихти при значенні температури $\geq 1650^{\circ}\text{C}$, збільшує металоталістийкість і зменшує додаткову усадку при температурі 1650°C , збільшує термостійкість і високотемпературну міцність, що у свою чергу підвищує стійкість вогнетривів при експлуатації.

Переважає виконання шихти для виробництва периклазошпінелідних вогнетривів з наступним складом компонентів, взятих у наступному співвідношенні:

зернистий і тонкомелений високоталістий периклазовий порошок	40-50%
зернистий плавлений периклазовий порошок	10-20%
зернистий і тонкомелений хромконцентрат	20-33%
сполучне	решта.

Переважає у якості сполучного використовують лігносульфонат технічний.

Вміст у шихті зернистого і тонкомеленого периклазових порошоків різного хімічного і фракційного складів, а також зернистого і тонкомеленого хромконцентрату сприяє досягненню максимальної щільності укладення часток.

Вибір зернового складу шихти обумовлений необхідністю найбільш щільного упакування зерен, одержання щільно спеченого черепка необхідного фазового складу, що у свою чергу забезпечує високі фізико-механічні характеристики вогнетривів, а також збільшує термін їх служби у футерівці теплових агрегатів.

Для готування вогнетривких шихт беруть зернистий і тонкомелений хромконцентрат, зернистий і тонкомелений периклазовий порошок. Зернистий хромконцентрат змішують із зернистими периклазовими порошками в змішувальних бігунах, воложать (тимчасове зв'язування) і додають тонкомелену складову хромконцентрату і периклазового порошку. Перемішують, після чого з маси пресують вогнетриви і обпалюють у тунельних печах.

Хімічний і зерновий склад вихідних периклазових порошоків і хромконцентрату, з яких виготовляють вихідні шихти наведені в таблицях 1-2.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

Речовина	Склад						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	втрати на прокаливання
Плавнений периклазовий порошок	0,7	0,9	0,3	1,5	97,0	-	-
Високоталістий периклазовий порошок	0,75	7,9	0,8	2,55	88,0	-	-
Хромконцентрат	1,2	21,8	11,1	0,6	14,4	47,5	3,4

Таблиця 2

Зерновий склад вихідних компонентів

Компоненти	Склад, фракцій у відсотках, мм					
	4-3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,063	менш 0,063
Зернистий високозалізистий периклазовий порошок, фр.3-1мм	5,0	16,5	28,0	27,5	23,0	-
Зернистий плавлений периклазовий порошок, фр.1-0,001мм	-	-	1,0	35,0	64,0	-
Зернистий хромітовий концентрат, фр.1-0,001мм	-	-	-	20,0	80,0	-
Тонкомелена суміш периклазу та хромітового концентрату	-	-	-	-	-	93-98

Перевищення або заниження пропонованих співвідношень різного фракційного складу зернистих периклазових порошоків різного хімічного складу, співвідношень зернистого і тонкомеленого хромконцентрату, а також співвідношення тонко-

мелених периклазового порошку і хромконцентрату в пропонованих межах також приводить до погіршення високотемпературних механічних характеристик при $\geq 1650^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 3

Порівняльний аналіз стійкості досліджених вогнетривів з шихти, що заявляється, і традиційної вогнетривкої продукції

Підприємство	Місце служби, агрегат	Стійкість вогнетривів БАТ "Запоріжвогнетрив", плавков	Фірма постачальник / стійкість вогнетривів, плавков	Коефіцієнт стійкості
ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь)	Мартенівська піч, головне склепіння	356	"Славмаг" (Словаччина)/ 316	1,13
ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь)	Мартенівська піч, головне склепіння	318	"Славмаг" (Словаччина)/ 290	1,10
ММК ім. Ілліча (м. Маріуполь)	Мартенівська піч, головне склепіння	321	"Славмаг" (Словаччина)/ 304	1,06

У порівнянні з прототипом спостерігається значне збільшення фізико-керамічних показників зразків шихт пропонованого складу.

Таким чином, аналіз фізико-керамічних властивостей дозволяє зробити висновок про доцільність виготовлення периклазошпінелідних вогнетривів із шихти пропонованого складу.

Шихта пропонованого складу була випробувана в промислових умовах при виготовленні периклазошпінелідних вогнетривів на БАТ "Запоріжвогнетрив". Із серпня 2005р. по січень 2007р. було виготовлено близько 3тис.тон вогнетривів із шихти пропонованого фракційного складу.