



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37209 (13) C2

(51) 7 C04B35/105, 35/12, 35/047

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОГНЕТРИВКИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ОКИСУ ХРОМУ

(21) 94127999

(22) 13.12.1994

(24) 15.05.2001

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Криворучко Павло Петрович, Примаченко Володимир Васильович, Боярина Ірина Ліповна, Кравченко Валентина Петрівна, Бараннік Юрій Петрович, Гіріч Ніна Андріївна

(73) Відкрите акціонерне товариство "Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А.С.Бережного"

(56) Авт. свид. СССР № 876609.

(57) Способ изготовления огнеупорных изделий на основе окиси хрома, включающий измельчение исходного порошка, смачивание порошка суспензией перед формованием, формование и обжиг в восстановительной среде, **отличающийся** тем, что измельчение исходного порошка проводят с добав-

кой 0,5-6,0%  $\text{TiO}_2$  до содержания 75% зерен менее 10 мкм, смачивание порошка осуществляют 5-10% суспензией, состоящей из окиси хрома фракции 3-5 мкм, раствора поливинилового спирта и глицерина в соотношении от 1:1:4 до 1:3:6 соответственно, после чего массу гранулируют до получения гранул диаметром 1,5-2,5 мм, формование осуществляют ступенчато: на первой ступени при давлении 50 МПа выдержка 20-30 сек, на второй ступени при давлении 70 МПа выдержка 40-60 сек, обжиг изделий проводят в восстановительной среде в присутствии углеродсодержащего материала с зольностью в пределах 0,3-0,5%, причем соотношение объема углеродсодержащего материала и изделий находится в пределах от 0,15:1,0 до 0,5:1,0, обожженные же изделия дополнительно подвергают механической обработке до шероховатости поверхности 1,25-0,63 мкм путем шлифования алмазным кругом при глубине резания 0,05-0,10 мм.

Изобретение относится к огнеупорной отрасли промышленности и может быть использовано для изготовления огнеупорных изделий на основе окиси хрома, обладающих высокой коррозионной стойкостью, используемых в установках производства стекловолна.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предполагаемому изобретению является способ изготовления огнеупорных изделий на основе окиси хрома, включающий формование сырца и обжиг в восстановительной среде, отличающийся тем, что окись хрома перед формованием смачивают 2-15% суспензии тонкодисперсной сажи в растворе метилцеллюлозы при соотношении углерода и метилцеллюлозы от 1:12 до 1:7,5 (а.с. № 876609 от 30.10.81 г., C04B 35/12).

Изделия, полученные по этому способу, имеют также невысокую плотность ( $3,0 \text{ г/см}^3$ ) и невысокую коррозионную стойкость (30% потери объема). Такие огнеупоры не обладают высокими эксплуатационными свойствами, срок их службы не более 2-3 лет.

Вместе с тем, длительность эксплуатации установок по производству стекловолна определяется именно коррозионной стойкостью хромокислых огнеупоров, которые являются единствен-

но пригодным материалом для бассейнов стекловаренных печей при варке агрессивного алюмоборосиликатного стекла.

В основу изобретения поставлена задача создания способа изготовления огнеупорных изделий на основе окиси хрома, в котором измельчение исходного порошка проводят с добавкой двуокиси титана, смачивание его осуществляют суспензией окиси хрома, поливинилового спирта и глицерина, дополнительно проводят гранулирование, формование осуществляют двухступенчато, обжиг проводят в восстановительной среде в присутствии углеродсодержащего материала, что обеспечивает повышение плотности и прочности сырца, коррозионной стойкости изделий, вследствие чего повышается срок службы стекловаренных печей до 5-7 лет, т.е. в 2,5-3 раза, и сокращаются межремонтные простои.

Поставленная задача решается тем, что в способе изготовления огнеупорных изделий на основе окиси хрома, включающем измельчение исходного порошка, смачивание порошка суспензией перед формованием, формование, обжиг в восстановительной среде и механическую обработку изделий согласно изобретению, измельчение исходного порошка проводят с добавкой 0,5-

6,0% двуокиси титана до содержания 75% зерен менее 10 мкм, смачивание порошка осуществляют 5-10% суспензии, состоящей из окиси хрома фракции 3-5 мкм, раствора поливинилового спирта и глицерина в соотношении от 1:1:4 до 1:3:6 соответственно, после чего массу гранулируют до получения гранул диаметром 1,5-2,5 мм, формование осуществляют ступенчато: на первой ступени при давлении 50 Н/мм<sup>2</sup> выдержка 20-30 сек, на второй ступени при давлении 70 Н/мм<sup>2</sup> - выдержка 40-60 сек, а обжиг изделий проводят в восстановительной среде в присутствии углеродсодержащего материала с зольностью в пределах 0,3-0,5%, причем соотношение объема углеродсодержащего материала и изделий находится в пределах от 0,15:1,0 до 0,5:1,0, мехобработку же осуществляют до шероховатости поверхности 1,25-0,63 мкм путем шлифования алмазным кругом при глубине резания 0,05-0,10 мм.

Отличием предлагаемого способа является измельчение материала до определенной тонины - 75% фракции менее 10 мкм, так как именно эти зерна и в таком количестве способствуют спеканию окиси хрома в процессе обжига, что значительно повышает их коррозионную стойкость.

Использование суспензии окиси хрома с определенным размером зерен (3-5 мкм) в растворе поливинилового спирта и глицерина обеспечивает равномерное смачивание порошка окиси хрома, что облегчает процесс гранулирования и создает условия для получения гранул определенного размера (1,5-2,5 мм), обеспечивающих наиболее плотную их укладку при формовании. Ступенчатое формование сырца с определенным приложением давления и временем выдержки позволяет получить более плотный и прочный сырец без дефектов, что и является основной задачей предлагаемого изобретения.

Спекание изделий на основе окиси хрома при наличии в обжиговой среде кислорода не происходит.

Присутствие в обжиговой среде углеродсодержащего материала приводит к связыванию свободного кислорода в течение обжига. В связи с тем, что кислород выделяется из массы огнеупора в течение всего обжига, углеродсодержащий материал должен быть в достаточном количестве. Хорошее спекание огнеупорных изделий на основе окиси хрома происходит при соотношении углеродсодержащего материала и обжигаемых хромокислых огнеупоров от 0,15:1,0 до 0,5:1,0.

При повышенной зольности реакционная способность углеродсодержащего материала в течение обжига снижается из-за того, что он покрывается слоем золы, препятствующей ре-

акционному газообмену. Достаточно высокая степень восстановительности обжиговой среды обеспечивается при низкой зольности углеродсодержащего материала - не более 0,3-0,5%.

За счет механической обработки изделий до определенной шероховатости поверхности (1,25-0,63 мкм) обеспечивается также высокая коррозионная стойкость изделий, что приводит к улучшению качества стекла, т.е. снижается содержание окиси хрома в стекле.

Применение этих огнеупоров позволит в 2,5-3 раза удлинить срок службы стекловаренных печей, повысить температуру варки стекла, что приведет к улучшению качества стекла при одновременном увеличении удельного съема стекломассы до 10%. В лаборатории УкрНИИО и на опытном производстве были изготовлены образцы и изделия в виде блоков по предполагаемому способу и по прототипу, что иллюстрируется примерами, приведенными в таблице. Способ осуществляется следующим образом: исходный порошок окиси хрома, измельченный с добавкой 0,5% TiO<sub>2</sub> до содержания зерен 75% менее 10 мкм, смачивают 5% суспензии, состоящей из окиси хрома фракции 3-5 мкм, раствора поливинилового спирта и глицерина в соотношении 1:1:4 соответственно, после чего массу гранулируют до получения гранул 1,5-2,5 мм. Из полученных гранул формуют изделия при ступенчатом приложении давления: первая ступень при давлении 50 Н/мм<sup>2</sup> и выдержке 20-30 сек, вторая ступень при давлении 70 Н/мм<sup>2</sup> - выдержка 40-60 сек. Обжиг изделий осуществляют в восстановительной среде в присутствии углеродсодержащего материала с зольностью 0,3%, причем соотношение объема углеродсодержащего материала и изделий составляет 0,15:1,0. После обжига изделия подвергают механической обработке путем шлифования алмазным кругом до шероховатости поверхности, равной 1,25 мкм при глубине резания 0,05 мм.

Как следует из таблицы, огнеупорные изделия на основе окиси хрома, изготовленные по предлагаемому способу, имеют более высокую плотность (3,56-3,58 г/см<sup>3</sup>) и в 2,5-3 раза превышающую величину предела прочности при сжатии сырца. Коррозионная стойкость образцов после 125-часовых испытаний увеличивается на 30%, при этом значительно уменьшается содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стекле, что повышает его качество. Кроме того, повышение температуры службы на 150°C стабилизирует процесс выработки стекловолокна, что также повышает его качество.

Внедрение разработанного способа планируется на опытном производстве УкрНИИО в 1997 г.

## Способ изготовления огнеупорных изделий на основе окиси хрома и их свойства

Наименование	Прототип а.с. 876609	Примеры		
		1	2	3
1. Измельчение исходного сырья	+	—	—	—
2. Измельчение исходного сырья с добавкой 0,5-6,0% $TiO_2$ до содержания 75% зерен менее 10 мкм	—	+	+	+
3. Смачивание порошка суспензией перед формованием	+	—	—	—
4. Смачивание порошка осуществляют 5-10% суспензии, состоящей из окиси хрома фракции 3-5 мкм в растворе поливинилового спирта и глицерина в соотношении:				
1:1:4	—	+		
1 : 1,5 : 5	—		+	
1:3:6	—			+
5. Гранулирование до получения гранул 1,5-2,5 мм	—	+	+	+
6. Формование сырца	+	—	—	—
7. Формование сырца осуществляют ступенчато. На первой ступени при давлении 50 Н/мм <sup>2</sup> выдержка составляет 20-30 сек, на второй ступени при конечном давлении 70 Н/мм <sup>2</sup> - выдержка 40-60 сек	—	+	+	+
8. Обжиг в восстановительной среде	+	—	—	—
9. Обжиг в восстановительной среде в присутствии углеродсодержащего материала с зольностью, %				
0,3	—	+		
0,4			+	
0,5				+
10. Соотношение объема углеродсодержащего материала и изделий от 0,15:1 до 0,5:1,0				
0,15 : 1	—	+		
0,3 : 1			+	
0,5 : 1				+
11. Механическая обработка до шероховатости поверхности, мкм				
1,25	—	+		
1,00			+	
0,63				+
12. Плотность сырца, г/см <sup>3</sup>	3,0	3,50	3,58	3,58
Предел прочности при сжатии сырца, Н/мм <sup>2</sup>	8	22	22	24
Температура службы, °С	1500	1650	1650	1650
Коррозионная стойкость, потеря объема образцов после 125 часов испытаний	30	20	22	20
Содержание $Cr_2O_3$ в стекле, %	0,5	0,013	0,02	0,015

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

