



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88529

(13) C2

(51) МПК (2009)

C04B 35/101

C04B 35/105 (2009.01)

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

(54) ШИХТА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИСОКОГЛИНОЗЕМИСТИХ ВОГНЕТРИВІВ

1

2

(21) а200713950

(22) 12.12.2007

(24) 26.10.2009

(46) 26.10.2009, Бюл.№ 20, 2009 р.

(72) ПРИМАЧЕНКО ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ,  
ШУЛИК ІРИНА ГЕРМАНІВНА, ГАЛЬЧЕНКО ТЕТЯ-  
НА ГЕОРГІЇВНА, ШЛЯХОВА ТАМАРА МИХАЙЛІВ-  
НА(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ  
ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А.С.БЕРЕЖНОГО"

(56) SU 1209664, А, 07.02.86

UA 73582, C2, 15.08.2005

UA 77552, C2, 15.12.2006

SU 1504233, A1, 30.08.89

US 4366258, A, 28.12.1982

US 4294618, A, 13.10.1981

(57) Шихта для виготовлення високоглиноземистих вогнетривів, що включає алюмохромові відходи, глинозем, органічну зв'язку і глиноземовмісний матеріал, яка відрізняється тим, що як алюмохромові відходи вона містить хромовмісний брукт корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками:  $Al_2O_3$  не менше 93 %,  $Cr_2O_3$  в межах 3-5 % і  $CaO$  не більше 4,5 %, з максимальним розміром зерен 2 мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5 мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5; як глиноземовмісний матеріал вона містить високоглиноземистий цемент з масовою часткою  $Al_2O_3$  не менше 72 % і питомою поверхнею часток 6800-7500  $cm^2/g$ , глинозем з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 85 % і розміром часток 4-8 мкм не менше 90 % та додатково містить корунд з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 99 % з максимальним розміром зерен 5 мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5 мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5

до 1:1:0,6 при його співвідношенні до хромовмісного брукту корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю від 0,9:0,5 до 1:0,6; оксид хрому з масовою часткою  $Cr_2O_3$  не менше 99 % і розміром часток 3-5 мкм при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

хромовмісний брукт корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками: $Al_2O_3$ не менше 93 %, $Cr_2O_3$ в межах 3-5 % і $CaO$ не більше 4,5 %, з максимальним розміром зерен 2 мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5 мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5	25-27
глинозем з масовою часткою $\alpha-Al_2O_3$ не менше 85 % і розміром часток 4-8 мкм не менше 90 %	7,8-11,98
високоглиноземистий цемент з масовою часткою $Al_2O_3$ не менше 72 % і питомою поверхнею часток 6800-7500 $cm^2/g$	14-16
корунд з масовою часткою $\alpha-Al_2O_3$ не менше 99 % з максимальним розміром зерен 5 мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5 мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5 до 1:1:0,6 при його співвідношенні до хромовмісного брукту корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю від 0,9:0,5 до 1:0,6	43-45
оксид хрому з масовою часткою $Cr_2O_3$ не менше 99 % і розміром часток 3-5 мкм	2-8
органічна зв'язка	0,02-0,2.

Винахід відноситься до промисловості вогнетривких матеріалів і може бути використаний у виробництві високоглиноземистих вогнетривів, які застосовуються у якості футерування високотемпературних агрегатів з температурою служби до 1750°C, наприклад реакторів виробництва технічного вуглецю.

Відомий склад шихти, який включає, мас. %:

зернистий електрокорунд 61,0-78,0; оксид хрому 1,0-5,0; тонко дисперсний глиноземовмісний компонент 5,0-19,0 і високоглиноземистий цемент 11,0-16,0 (А.С. №1209664, МПК C04B 35/10, 86 р.). Недоліком цього складу шихти є те, що вогнетривкі виробі, виготовлені з нього, характеризуються недостатньо високими значеннями міцності та вогнетривкості.

(13) C2

(11) 88529

(19) UA

Найбільш близькою до винаходу по технічній сутності і результату, що досягається, є шихта для виготовлення вогнетривів, яка включає, мас. %: 65,0-86,0 алюмохромових відходів нафтохімічної промисловості; 7,0-13,0 вогнетривкої глини; 5,0-12,0 глинозему та 2,0-10,0 органічного зв'язувального (А.С. №1178736, МПК C04B 35/10, 84 р.).

У данному технічному рішенні хоча і створюється можливість виготовлення вогнетривів, які характеризуються високою вогнетривкістю (1920°C) та температурою початку деформації під навантаженням 0,2МПа (1540°C) проте значення їх міцності при стисненні (81МПа) недостатньо високі.

В основу винаходу поставлена задача створення шихти для виготовлення високоглиноземистих вогнетривів, в якому використання в якості алюмохромових відходів - хромовмісного брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками:  $Al_2O_3$  не менше 93%,  $Cr_2O_3$  в межах 3-5% і  $CaO$  не більше 4,5%, з максимальним розміром зерен 2мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5 як глиноземовмісного матеріалу - високоглиноземистого цементу з масовою часткою  $Al_2O_3$  не менше 72% і питомою поверхнею часток 6800-7500 $cm^2/g$  і глинозему з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 85% і розміром часток 4-8мм не менше 90%, та додаткове введення корунду з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 99% з максимальним розміром зерен 5мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5 до 1:1:0,6 при його співвідношенні до хромовмісного брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю від 0,9:0,5 до 1:0,6, оксид хрому з масовою часткою  $Cr_2O_3$  не менше 99% і розміром часток 3-5мм при заявленому співвідношенні компонентів шихти забезпечує підвищення міцності при стисненні, при зберіганні високої вогнетривкості і температури деформації під навантаженням, що в свою чергу приводить до підвищення максимальної температури служби агрегатів та строку їх експлуатації.

Поставлена задача вирішується тим, що:

Шихта для виготовлення високоглиноземистих вогнетривів, яка включає алюмохромові відходи, глинозем, органічну зв'язку, згідно винаходу, як алюмохромові відходи вона містить хромовмісний брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками:  $Al_2O_3$  не менше 93%,  $Cr_2O_3$  в межах 3-5% і  $CaO$  не більше 4,5%, з максимальним розміром зерен 2мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5, як глиноземовмісний матеріал вона містить високоглиноземистий цемент з масовою часткою  $Al_2O_3$  не менше 72% і питомою поверхнею часток 6800-7500 $cm^2/g$ , глинозем з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 85% і розміром часток 4-8мм не менше 90% та додатково містить корунд з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 99% з максимальним розміром зерен 5мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5 до 1:1:0,6 при його співвідношенні до хромовмісного брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю від

0,9:0,5 до 1:0,6, оксид хрому з масовою часткою  $Cr_2O_3$  не менше 99% і розміром часток 3-5мм при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

хромовмісний брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками:  $Al_2O_3$  не менше 93%,  $Cr_2O_3$  в межах 3-5% і  $CaO$  не більше 4,5%, з максимальним розміром зерен 2мм, фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5

25-27

високоглиноземистий цемент з масовою часткою  $Al_2O_3$  менше 72% і питомою поверхнею часток 6800-7500 $cm^2/g$

14-16

глинозем з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 85% і розміром часток 4-8мм не менше 90%

7,80-11,98

корунд з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 99% з максимальним розміром зерен 5мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5 до 1:1:0,6 при його співвідношенні до хромовмісного брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю від 0,9:0,5 до 1:0,6

43-45

оксид хрому з масовою часткою  $Cr_2O_3$  не менше 99% і розміром часток 3-5мм

2-8

органічна зв'язка

0,02-0,20,

Особливістю запропонованої шихти для виготовлення високоглиноземистих вогнетривів є те, що використання як алюмохромових відходів - хромовмісного брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками:  $Al_2O_3$  не менше 93%,  $Cr_2O_3$  в межах 3-5% і  $CaO$  не більше 4,5%, з максимальним розміром зерен 2мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5; як глиноземовмісного матеріалу - високоглиноземистого цементу з масовою часткою  $Al_2O_3$  не менше 72% і питомою поверхнею часток 6800-7500 $cm^2/g$  і глинозему з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 85% і розміром часток 4-8мм не менше 90% і додаткове використання корунду з масовою часткою  $\alpha-Al_2O_3$  не менше 99% з максимальним розміром зерен 5мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5 до 1:1:0,6 при його співвідношенні до хромовмісного брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю від 0,9:0,5 до 1:0,6 та оксиду хрому з масовою часткою  $Cr_2O_3$  не менше 99% і розміром часток 3-5мм при заявленому співвідношенні компонентів шихти забезпечує збільшення міцності при стисненні, підвищення вогнетривкості до 1950°C і температури деформації під навантаженням до 1560°C, а отже температури служби вогнетривів. Це зміцнення структури вогнетриву обумовлено досягненням оптимального упакування часток, особливо дрібних і підвищенням активності до спікання, утворенням у тонкодисперсній зв'язувальній частині вогнетриву твердих розчинів оксиду хрому в корунді ( $\alpha-Al_2O_3$ ) і оксиду хрому в гексаалюмінаті

кальцію, (який є високотемпературною кристалічною фазою, в яку під впливом високих температур перетворюються моно- і діалюмінати кальцію - основні мінеральні фази, які складають високоглиноземистий цемент) і формування міцних зв'язків тонкодисперсної зв'язки з зернистим заповнювачем. Внаслідок входження оксиду хрому в кристалічну ґратку корунду ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) зерна корунду фракцій 5-3, 3-2, <0,5мм набувають характерний рожево-фіолетовий та зелений колір. При цьому у зразків вогнетриву формується дрібнопориста структура (максимальний розмір пор - 100мкм, переважаючий - 20-70мкм), а пори, які зосереджені в основному в тонкодисперсній зв'язці, рівномірно розташовуються в ній. Окрім того, застосування брукху корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю забезпечує певне зниження собівартості виготовлення вогнетривких виробів, а також внаслідок утилізації промислових відходів покращується захист навколишнього середовища.

В лабораторії ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного” були виготовлені натурні зразки високоглиноземистих вогнетривів за запропонованим винаходом і прототипом за традиційною технологією, яка прийнята у вогнетривкій промисловості при виготовленні зернистих вогнетривких виробів.

Запропонований винахід ілюструється прикладами, які приведені в таблиці.

Аналіз даних, які приведені в таблиці, свідчить про те, що високоглиноземисті вогнетриви виготовлені із шихти запропонованого складу, в порівнянні з прототипом, характеризуються більшою міцністю при стисненні в ~1,2 раз, вогнетривкістю на 30°C вище (1950°C проти 1920°C - у прототипу), температурою деформації під навантаженням на 20°C вище (1560°C проти 1540°C - у прототипу).

Запропонований винахід передбачається до впровадження на дослідному виробництві ВАТ „УкрНДІВ імені А.С. Бережного” в 2008 році.

Таблиця

Склад шихти для виготовлення високоглиноземистих вогнетривів та їх властивості

Найменування компонентів, показники властивостей	Приклади					
	№1 прототип	№2 оптимальний	№3 пропонуємий	№4 пропонуємий	№5 поза межний	№6 поза межний
Склад шихти:						
1. алюмохромові відходи нафтохімічної промисловості	86	-	-	-	-	-
2. хромовмісний брукх корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками: $\text{Al}_2\text{O}_3$ не менше 93%, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в межах 3-5% і $\text{CaO}$ не більше 4,5%, з максимальним розміром зерен 2мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,4 до 1:1:0,5.	-	26	25	27	23	29
3. глинозем	5	-	-	-	-	-
4. глинозем з масовою часткою $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 85% і розміром часток 4-8мкм не менше 90%.	-	9,89	11,98	7,8	12,99	6,7
5. вогнетривка глина	7	-	-	-	-	-
6. високоглиноземистий цемент з масовою часткою $\text{Al}_2\text{O}_3$ не менше 72% і питомою поверхнею до часток 6800-7500м <sup>2</sup> /г	-	15	16	14	17	13

Продовження таблиці

Найменування компонентів, показники властивостей	Приклади					
	№1 прототип	№2 оптимальний	№3 пропонуємий	№4 пропонуємий	№5 поза межний	№6 поза межний
7. корунд з масовою часткою $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ не менше 99% з максимальним розміром зерен 5мм фракцій 5-3, 3-2, <0,5мм у співвідношенні від 0,8:0,8:0,5 до 1:1:0,6.	-	44	45	43	46	42
8. співвідношення корунд:хромвмісний брукхт корундового бетону після служби в реакторах виробництва техвуглецю з масовими частками $\text{Al}_2\text{O}_3$ не менше 93%, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в межах 3-5% і $\text{CaO}$ не більше 4,5% з максимальним розміром зерен 2мм фракцій 2-1, 1-0,5, <0,5мм	-	0,9:0,5	0,5:0,55	0,1:0,6	1:0,7	0,05:0,4
9. оксид хрому з масовою часткою $\text{Cr}_2\text{O}_3$ не менше 99% і розміром часток 3-5мкм	-	5	2	8	1	9
10. органічна зв'язка: лігносульфонат технічний	2	0,11	0,02	0,2	0,01	0,3
Показники властивостей						
1. міцність при стисненні зразків вогнетриву, МПа	81	98,9	98,8	98,6	91	94
2. вогнетривкість, °C	1920	1950	1950	1950	1940	1940
3. температура початку деформації під навантаженням 0,2МПа, °C	1540	1560	1560	1560	1550	1550