

Предлагаемое изобретение относится к промышленности огнеупорных материалов и может быть использовано для изготовления объемопостоянных при температурах службы 1750-1800°C корундовых огнеупорных изделий повышенной прочности особенно в ранние сроки твердения и термостойкости, используемых как обожженными при 1750°C, так и безобжиговыми. Корундовые изделия предназначены для футеровки различных тепловых агрегатов, эксплуатируемых в окислительных средах, и особенно для службы в восстановительных газовых средах и условиях прямого контакта с дисперсным углеродом.

Известен способ изготовления огнеупорного кирпича [1] путем смешивания порошкового сырья заданного гранулометрического состава, формования и обжига. В качестве связки в процессе формования применяют неионный активный реагент на основе полиэтиленгликоля или воды или минеральное масло с добавлением $\geq 5\%$ неионного активного реагента на основе полиэтиленгликоля. Этот огнеупорный кирпич применяется в качестве футеровочного материала различных тепловых агрегатов.

Однако такие огнеупорные изделия характеризуются усадкой при температуре 1750-1800°C низкой прочностью в ранние сроки твердения и термостойкостью.

Этот недостаток в значительной степени устраняется получением корундовых изделий по способу [2], включающему увлажнение зерен электрокорунда суспензией цирконового концентрата в водном растворе лигносульфонатов натрия и калия, последующую накатку на них пластинчатых кристаллов оксида алюминия дисперсностью 500-700 см /г предварительно смешанных с 0,4-2 мас.% водного раствора метилцеллюлозы (содержащим 40-60 мас. % кремнезоля), формование, сушку и обжиг. Указанный способ изготовления корундовых огнеупоров позволяет повысить термостойкость, прочность при сжатии, температуру эксплуатации в окислительной среде и уменьшить изменение линейных размеров при нагревании. Комплекс свойств, которыми обладают эти корундовые огнеупорные изделия определяет их функциональное назначение.

Но и в этом случае не достигается объемопостоянство изделий, при температурах 1750-1800°C достаточно высокой прочностью, особенно в ранние сроки твердения и их термическая стойкость.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ изготовления огнеупорных изделий [3], включающий увлажнение зернистого наполнителя из группы: плавненный корунд, диоксид циркония водным раствором лигносульфоната или суспензией оксида хрома в растворе лигносульфоната. Затем увлажненный наполнитель смешивают с полиметилфенил-силоксановой смолой и этилсиликатом, взятых в соотношении 1:1-1,5:1, и осуществляют накатывание на зерна наполнителя, тонкодисперсного порошка того же состава, что и наполнитель, предварительно смешанного с гидравлическим вяжущим. После этого формуют изделия и подвергают их обработке паром в течение 1-3 суток, а затем двухступенчатой, обработке: сначала смесью CO_2 и H_2O в соотношении $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:2-1:2,5 в течение 5-6 час. потом смесью $\text{CO}_2:\text{CO}$ при соотношении $\text{CO}_2:\text{CO}$ 1:1-1:3. После первой обработки проводят сушку при 120-180°C в течение 3-5 час. После второй - при 300-320°C в течение 6-8 час. Соотношение связующего и гидравлического вяжущего при использовании плавненного корунда и гидравлического вяжущего составляет 1:10-1:30, при использовании диоксида циркония - 3:5-1:10. Соотношение оксида хрома и водного раствора лигносульфоната составляет 1:10-1:50.

В этом случае огнеупорные изделия, хотя и характеризуются объемопостоянством, не обладают достаточно высокой прочностью, особенно в ранние сроки твердения и термостойкостью.

Цель изобретения - достижение объемопостоянства изделий при температурах 1750-1800°C, повышение прочности обожженных и безобжиговых изделий в ранние сроки твердения и термостойкости.

Это достигается тем, что в способе изготовления огнеупорных изделий, включающем увлажнение зернистого наполнителя из группы: плавненный корунд, диоксид циркония водным раствором лигносульфоната или суспензией оксида хрома в растворе лигносульфоната, смешение со связующим, введение гидравлического вяжущего, накатывание на зерна наполнителя тонкодисперсного порошка того же состава, формование и сушку согласно заявляемому техническому решению увлажнение электроплавленного наполнителя осуществляют нейтрализованной лигносульфоновой кислотой затем увлажненные зерна электроплавленного корундового наполнителя покрывают путем накатки тонкодисперсным порошком идентичного с наполнителем состава, после чего смешивают с высокоглиноземистым цементом дисперсностью 4500-5000 $\text{см}^2/\text{г}$, при этом соотношение нейтрализованной лигносульфоновой кислоты с высокоглиноземистым цементом составляет от 1:74 до 1,5:72,5 а соотношение наполнителя и высокоглиноземистого цемента составляет от 5,0:1:1 до 4,8:1 при следующем соотношении, (мас.%):

Электроплавленный корундовый наполнитель	72-70,2
Тонкодисперсный порошок идентичного с наполнителем состава	13-15
Нейтрализованная лигнинсульфоновая кислота	0,2-0,3
Высокоглиноземистый цемент дисперсностью 4500-5000 см ² /г	14,8-14,5
Соотношение нейтрализованная лигносульфоновая кислота: высокоглиноземистый цемент	1:74-1,5:72,5
Соотношение электроплавленный корундовый наполнитель: высокоглиноземистый цемент	5,0:1-1-4,8:1

Положительный эффект достигнут за счет оптимизации вида применяемой технологической связки, вследствие чего создаются наиболее благоприятные условия для твердения, протекающего по концентрационно-гидратационному механизму и достигается повышение гидравлической активности вяжущего из высокоглиноземистого цемента, в результате обеспечивается повышение прочности безобжиговых изделий, особенно в ранние сроки твердения. Кроме того, формируется мелкопористая структура изделий. Все вышеуказанное обеспечивается заявляемым способом изготовления изделий.

Корундовые изделия изготавливают по предлагаемому способу следующим образом:

Технический глинозем марки Г-00 подвергают электроплавке в дуговой печи. Сплавленный блок охлаждают, дробят, измельчают, рассеивают до получения требуемых фракций, после чего подвергают магнитной сепарации. Изготовленный электроплавленный корундовый наполнитель увлажняют нейтрализованной лигнинсульфоновой кислотой из расчета достижения влажности формовочной массы 3-3,5%. Затем увлажненные зерна электроплавленного корунда покрывают путем накатывания тонкодисперсным порошком -идентичного с наполнителем состава, после чего смешивают с высокоглиноземистым цементом дисперсностью 4500-5000 см²/г. При этом соотношение нейтрализованной лигнин сульфоновой кислоты с высокоглиноземистым цементом составляет от 1:74 до 1,5:72,5 а соотношение корундового наполнителя с высокоглиноземистым цементом составляет от 5,0:1,1 до 4,8:1 при следующем соотношении, мас. %:

Электроплавленный корундовый наполнитель	72-70,2
Тонкодисперсный порошок идентичного с наполнителем состава	13-15
Нейтрализованная лигнинсульфоновая кислота	0,2-0,3
Высокоглиноземистый цемент дисперсностью 4500-5000 см ² /г	14,8-14,5
Соотношение нейтрализованная лигнинсульфоновая кислота: высокоглиноземистый цемент	1:74-1,5:72,5
Соотношение электроплавленный корундовый наполнитель: высокоглиноземистый цемент	5,0:1,1-4,8:1

Из полученной формовочной массы методом полусухого прессования при давлении 100 Н /мм, формируют изделия, которые подвергают последовательно сушке и высокотемпературному обжигу при температуре 1750°С.

Примеры выполнения способа, состав и свойства изделий приведены в таблице.

Анализ данных, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что проведенными испытаниями установлено обеспечение объемопостоянства изделий при температуре 1750-1800°С, повышение прочности особенно безобжиговых изделий в ранние сроки твердения и термостойкости в 2 раза по сравнению с огнеупорными изделиями, изготовленными по известному способу.

Огнеупорные изделия корундового состава, изготовленные по разработанному способу, могут быть использованы как обожженными при температуре 1750°С, так и безобжиговыми для выполнения футеровки различных тепловых агрегатов, подвергающейся в службе режим температурным колебаниям, особенно

целесообразно их применение для службы в восстановительных средах и в условиях прямого контакта с дисперсным углеродом.

№№ п/п	Наименование	Примеры			
		По спосо- бу-прото- типу	1	2	3
	Состав:				
1	Электроплавленный корундован- ный наполнитель	69,8	72	71,1	70,2
2	Тонкодисперсный порошок иден- тичного с наполнителем состава	–	13	14	15
3	Нейтрализованная лигнинсульфоновая кислота	–	0,2	0,25	0,3

№№ п/п	Наименование	Примеры			
		По спосо- бу-прото- типу	1	2	3
4	Высокоглиноземистый цемент с дисперсностью см ² г	15,0 -	14,8 4500	14,65 4750	14,5 5000
5	Тонкоизмельченный корунд	10	-	-	-
6	Хромовый концентрат	3	-	-	-
7	ЛСТ	0,2	-	-	-
8	Кремнийорганический полимер	2	-	-	-
	Способ изготовления:				
1	Электроплавка глинозема Г-00	-	+	+	+
2	Получение заполнителя требуемых фракций путем дробления блока, измельчения, отсева и магнитной сепарации сплавленного материала	-	+	+	+
3	Увеличение заполнителя нейтрели- зованной лигнинсульфоновой кислотой	-	+	+	+
4	Накатывание тонкодисперсного по- рошка (идентичного с заполнителем состава) на увлаж- ненные зерна плавного корунда	-	+	+	+
5	Смещение с высокоглиноземистым цементом дисперсностью 4500- 5000 см ² г	-	+	+	+
6	Соотношение-нейтрелизованная лигнинсульфоновая кислота:высо- коглиноземистый цемент	-	1:74	1,25:73,25	1,5:72,5
7	Соотношение-электроплавленный корундовый заполнитель:высоко- глиноземистый цемент	-	5,0:1,1	4,9:1,05	4,8:1,0
8	Формование изделий	+	+	+	+
9	Сушка и обжиг изделий	+	+	+	+
10	Приготовление суспензий ХК в вод- ном растворе лигосульфоната	+	-	-	-
11	Соотношение-ХК: водный раствор лигносульфоната	1:30	-	-	-
12	Увлажнение зерен заполнителя сус- пензией ХК	+	-	-	-

№№ п/п	Наименование	Примеры			
		По спосо- бу-прото- типу	1	2	3
13	Покрытие зерен заполнителя крем- нийорганическим полимером при соотношении полиметилфенилси- локсановая смола:этилсиликат	+ 1,25:1	- +	- +	- +
14	Приготовление тонкодисперсной составляющей	+	-	-	-
15	Соотношение-кремнийорганиче- ский полимер:вяжущее	1:20	-	-	-
16	Продолжительность тепловой обра- ботки паром, сут	2	-	-	-
17	Обработка углеводородными сме- сями-соотношение CO ₂ :H ₂ O, про- должительность, час.	+ 1:2,25 5,5	- - -	- - -	- - -
18	Сушка температура, °C продолжительность, час	+ 150 4	- - -	- - -	- - -
19	Обработка углеводородной смесью Соотношение CO ₂ :CO продолжительность, час	+ 1:2 12,5	- - -	- - -	- - -
20	Сушка температура, °C продолжительность, час	+ 310 7	- - -	- - -	- - -
III.	Свойства изделий:				
1	Предел прочности при сжатии без- обжиговых изделий в разные сроки твердения, Н/мм ² 7 суток	17,3	36,2	36,6	37,8
2	Изменение линейных размеров, % при нагревании, до 1750°C 1800°C	+0,19 0,0	+0,27 +0,10	+0,27 +0,10	+0,29 +0,11
3	Термическая стойкость, теплосмен (1300°C-Вода)	17 (до появле- ния пер- вой трещины)	>37 ^{*)}	>37 ^{*)}	>37 ^{*)}

^{*)}трещин образцов не обнаружено