



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **85209** (13) **C2**  
(51) **МПК (2006)**  
**C04B 35/10**  
**C04B 28/34 (2006.01)**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) **ВОГНЕТРИВКА МАСА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БЕЗВИПАЛЮВАЛЬНИХ ВИРОБІВ**

1

2

(21) а200607167

(22) 27.06.2006

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) ОСТАПЕНКО ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ, UA, ЛАКТІОНОВ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, UA, ДРОЗДОВ ГЕОРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ, UA, ЛАРЮКИНА НІНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA, ПАВЛОВА НАТАЛІЯ МИКОЛАЇВНА, UA, КАПІБЕРДА ЛАРИСА БОРИСІВНА, UA

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "МАРІУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ ІМ. ІЛІЧА", UA

(56) UA 13864, U, 17.04.2006

SU 1413089, A1, 30.07.1988

RU 2069203, C1, 20.11.1996

UA 46039, C2, 15.05.2002

GB 1044320, 28.09.1966

(57) 1. Вогнетривка маса для виготовлення безви-  
палювальних виробів, що містить заповнювач на  
основі глинозему і алюмохромфосфатне зв'язую-  
че, яка **відрізняється** тим, що додатково містить  
поліфосфат натрію, компонент на основі оксиду

магнію та лігносульфонат технічний при такому  
співвідношенні компонентів, мас. %:

поліфосфат натрію	5-10
компонент на основі оксиду магнію	3-6
алюмохромфосфатне зв'язуюче	0,7-5
лігносульфонат технічний (у перера- хунку на суху речовину)	0,5-1,2
заповнювач на основі глинозему	решта.

2. Вогнетривка маса за п. 1, яка **відрізняється**  
тим, що як компонент на основі оксиду магнію ви-  
користовують магнезит каустичний або магнезію  
випалену, або периклаз печений фракції менше  
0,063мм.

3. Вогнетривка маса за п. 1 або 2, яка **відрізня-  
ється** тим, що використовують зв'язуюче у вигляді  
водних розчинів щільністю: поліфосфат натрію  
1,50-1,55г/см<sup>3</sup>, алюмохромфосфатне зв'язуюче  
1,30-1,50г/см<sup>3</sup>, які вводяться в масу роздільно.

4. Вогнетривка маса за одним із пп. 1-3, яка **відрі-  
зняється** тим, що лігносульфонат технічний вико-  
ристовують у вигляді розчину щільністю 1,24-  
1,30г/см<sup>3</sup> або порошкоподібний лігносульфонат.

Винахід належить до вогнетривкої промисло-  
вості, може бути використаний при виготовленні  
безви-палювальних вогнетривів на основі глинозе-  
му, зокрема - виробів, застосовуваних для розли-  
вання сталі.

При виробництві безви-палювальних вогнетри-  
вних виробів застосовують різні зв'язуючі в залеж-  
ності від складу оксидного заповнювача, що ви-  
значає активність хімічних реакцій між ними.

Вибір зв'язуючого повинен забезпечити його  
взаємодію з заповнювачем з контрольованою  
швидкістю і прийнятним тепловиділенням. Ці ос-  
новні фактори визначають зберігання формуємості  
маси, вихід браку, властивості сирцю і готових  
виробів.

Для матеріалів на основі глинозему звичайно  
використовують алюмохромфосфатне зв'язуюче.  
Ускладнення технології створює високу швидкість  
реакції між зв'язуючим і заповнювачем при знач-  
ному тепловиділенні, що скорочує час збереження

масою формуємості і погіршує показники власти-  
востей готових виробів.

Відомий склад для одержання безви-палюва-  
льного вогнетривкого припасу, що включає як за-  
повнювач - шамот і глину; як сполучні - алюмох-  
ромфосфатні зв'язуючі [Авт. св. СССР №444761,  
C04B29/2, бюл.№36, 1974г.].

Недоліком маси є висока неконтрольована  
швидкість реакції між глиною і сполучним з вели-  
ким виділенням тепла. Це приводить до швидкого  
висихання маси, зменшенню терміну збереження  
масою формувальних властивостей, малої міцнос-  
ті сирцю, підвищеному виходу браку формування.

Відома також вогнетривка маса для виготов-  
лення безви-палювальних виробів, що включає  
заповнювач на основі глинозему, графіт, алюміній  
металевий і алюмохромфосфатне зв'язуюче [Па-  
тент РФ №2157352, 7C04B35/103, 28/34, БИПМ  
№28, 2000г.].

Вогнетрив має задовільну міцність і порис-  
тість, однак використання його в окисному середо-

(13) **C2**

(11) **85209**

(19) **UA**

вищі внаслідок горіння графіту приводить до розпушення структури і зниженню стійкості вогнетриву.

Найбільш близької по технологічній сутності і результату, що досягається, є вогнетривка бетонна суміш, що включає шамот, сульфат магнію й алюмохромфосфатне зв'язуюче [Авт. св. СССР №1.413089, С04В28/34, бюл. №28, 1988г.].

Недоліком суміші є низька міцність відпресованого сирцю, повільне і незначне наростання міцності в часі, що приводить до підвищеного виходу браку формування від механічних ушкоджень сирцю при зніманні з пресформи, укладанні й транспортуванні.

Крім того, наявність сульфату магнію в суміші знижує волого і водостійкість виробів. Шибєрні плити, виготовлені з такої маси, розмиваються при мокрому шліфуванні і стають непридатними за зовнішнім виглядом.

Задача, що стоїть перед авторами, полягає в підвищенні міцності свіжовиробленого сирцю і зниженні виходу браку при формуванні.

Для досягнення зазначеного технічного результату вогнетривка маса для виготовлення безвипалювальних виробів, що містить заповнювач на основі глинозему і алюмохромфосфатне зв'язуюче, відповідно до винаходу, додатково містить поліфосфат натрію, компонент на основі оксиду магнію та лігносульфонат технічний (водний розчин або порошкоподібний) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

поліфосфат натрію	5-10;
компонент на основі оксиду магнію	3-6;
алюмохромфосфатне зв'язуюче	0,7-5;
лігносульфонат технічний (у перерахуванні на суху речовину)	0,5-1,2.
заповнювач на основі глинозему	решта.

Як компонент на основі оксиду магнію використовують магнезит каустичний або магнезію випалену, або периклаз випечений фракції менше, 0,63мм, що вводиться в масу частинами.

Фосфатні сполучні використовують у вигляді водних розчинів щільністю: поліфосфат натрію 1,50-1,55г/см<sup>3</sup>, алюмохромфосфатні зв'язуючі 1,35-1,50г/см<sup>3</sup>, що вводяться в масу роздільно.

Лігносульфонат технічний застосовують у вигляді розчину щільністю 1,24-1,30г/см<sup>3</sup> або у сухому порошкоподібному вигляді.

Сутність пропонованого винаходу полягає в розробці складу маси, при підготовці якої реакції взаємодії між фосфатними зв'язуючим і заповнювачем на основі глинозему протікає з контрольованою швидкістю. Це досягається введенням у масу додаткових компонентів, кожний з яких виконує визначені функції. Оскільки заповнювач на основі глинозему містить різні мінеральні з'єднання, для оптимальної реакції взаємодії з ними потрібні різні фосфатні сполучні, що реагують вибірково. Тому в пропонованій корисній моделі застосовують два фосфатних сполучних, що подають у масу роздільно. Спочатку вводять поліфосфат натрію, активно взаємодіючий з мінеральними фазами, що містять оксиди кальцію, магнію і кремнію; з основними мінералами заповнювача - мулітом і корундом поліфосфат натрію реагує по-

мірно, але не досить. Для посилення реакції з ними в масу вводяться алюмохромфосфатні зв'язуючі.

Добавка компонентів - оксидів магнію, активно взаємодіючих з поліфосфатом натрію, утворює у масі кислі фосфати магнію, що володіють високими в'язкими властивостями, що підвищують міцність сирцю і знижують вихід браку при формуванні.

Швидкість взаємодії заповнювачів з фосфатними сполучними й активність виділення тепла регулюється добавкою в масу лігносульфонату технічного, що утворює плівку на частках сировини, пасивуючи їхню реакційну здатність.

В умовах знижених температур регульованим виділенням тепла здійснюється підігрів маси, чим забезпечується її гарне пресування.

Добавки компонента на основі оксиду магнію і лігносульфонату технічного підвищують міцність свіжовиробленого сирцю, запобігають налипанню маси до пластин пресформи.

Вогнетривку масу готують наступним чином. Розчиняють у воді поліфосфат натрію до щільності розчину 1,50-1,55г/см<sup>3</sup>, алюмохромфосфатне сполучне доводять до щільності розчину 1,30-1,50г/см<sup>3</sup>. Завантажують у змішувач зернисті фракції заповнювача на основі глинозему, перемішують 1-2хв. Далі інші компоненти вводять у такій послідовності: 2/3 частини розчину поліфосфату натрію від його загальної кількості, тонкомолотий заповнювач на основі глинозему, алюмохромфосфатне зв'язуюче, 1/2 частини лігносульфонату технічного, компонент на основі оксиду магнію, частину лігносульфонату технічного, що залишилася, 1/3 частину, що залишилася, розчину поліфосфату натрію. Доведення маси до необхідної вологості здійснюється добавкою розчину поліфосфату натрію.

При бурхливій реакції, появі грудок від введення алюмохромфосфатного сполучного перед ним вводиться частина лігносульфонату технічного. Для запобігання перегріву маси компонент на основі оксиду магнію вводиться частинами.

Після введення кожного з компонентів масу перемішують 5-7 хвилин.

Послідовність введення компонентів визначається необхідністю створення оптимальних умов для реакцій взаємодії мінеральних фаз заповнювача з фосфатними сполучними, забезпечення контрольованої швидкості цих реакцій, поступового рівномірного виділення тепла, що виключає перегрів маси.

Приклади.

Практична ефективність реалізації пропонованого винаходу підтверджується прикладами виготовлення мулітокорундових (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 88,1%) і мулітових (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72,0%) зразків (табл.1, 2, 3).

Вироби з пропонованої маси і по прототипу одержували у виробничих умовах Кондратівського вогнетривкового заводу. Використовували порошок мулітокорунду і муліту фракцій 3-1, 1-0 і менш 0,063мм зі співвідношенням у масі відповідно 30,45 і 25%.

Вироби формують на гідравлічних пресах звичайним напісним методом; після пров'ялювання

в плінні 2-4 годин сирець термообробляють при 200-230°C.

У таблиці 1 приведені склади мулітокорундових ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  88.1%) мас по прототипу і пропонованому винаходу, отримані в промислових умовах. У таблиці 2 приведені результати формування, властивостей сирцю і готових виробів. При цьому з мас складів №№ 5,11,13 зразки сформовані у вигляді безвипалювальної підстави для складеної шиберної плити з корундовим вкладишем.

Аналіз отриманих даних (таблиць 1,2) показує переваги результатів формування і виробів, виготовлених із пропонованих мас відповідно до винаходу в порівнянні з прототипом: міцність сирцю підвищується в 2-3 рази, відповідно знижується вихід браку формування.

З мас складів по прототипу і складів 3,5,11,13, таблиця 1, відповідно до пропонованого винаходу виготовлені мулітові ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  72,0%) стакани-колектори для розливання сталі; властивості мас і готових виробів приведені в таблиці 3.

Аналіз отриманих результатів показує переваги умов формування, властивостей сирцю, отриманих із пропонованих мас у порівнянні з прототипом: міцність сирцю підвищується в 2-3 рази, відповідно знижується вихід браку формування.

Зразкові шиберні плити і стакани-колектори, виготовлені з пропонованих мас і мас прототипу, випробувані в промислових умовах при розливанні сталі з ковшів ємністю 150т. Шиберними плитами з пропонованих мас розливалось не менш 2-х плавок, з мас по прототипу плити витримували не більш однієї плавки, при цьому знос зливарного каналу був у 1,5-2 рази більшим. Стакан-колектор, виготовлений з мас по прототипу, витримував розливання однієї плавки, із пропонованих мас - не менш двох плавок.

Пропонований винахід реалізується при використанні в якості заповнювача на основі глинозему - шамоту, муліту, мулітокорунду, алюмомагнізальної шпінелі; у якості фосфатних сполучних - водяного розчину поліфосфату натрію щільністю 1,50-1,55г/см<sup>3</sup>, водяного розчину алюмохромфосфатного сполучного щільністю 1,30-1,50г/см<sup>3</sup>; компоненту - на основі оксиду магнію каустичного, або магнезиту відпаленої магnezії, або тонкомолотого периклазу фракції менше 0,063мм; лігносульфонату технічного рідкого щільністю 1,24-1,30г/см<sup>3</sup>, або порошкоподібного.

Обґрунтування меж вмісту компонентів пропонованої маси впливає з таблиць 1,2.

При нижньому (менше 5% мас.) позамежному вмісті поліфосфату натрію властивості маси, сирцю і показники виробів знижуються внаслідок недостатньої кількості новостворених в'язких продуктів взаємодії фосфатного сполучного із Ca-, Mg-, Si- з'єднаннями.

При верхньому (більше 12% мас.) позамежному вмісті в масі поліфосфату натрію показники

властивостей маси і сирцю погіршуються внаслідок перезволоження маси, бурхливої неконтрольованої реакції з заповнювачами, підвищеним виділенням тепла, підсиханням маси, утрати нею формувальних властивостей.

При нижній (менше 3% мас.) позамежній кількості компонента на основі оксиду магнію знижується міцність сирцю і відповідно підвищується вихід браку формування, відзначається прилипанням маси до пластин прес-форми, що викликано недостатньою кількістю в'язких продуктів реакції - фосфатів магнію.

При верхній (більше 6% мас.) позамежній кількості компоненту на основі оксиду магнію показники формування знижуються внаслідок надмірного тепловиділення, підсихання маси, утрати нею формувальних властивостей.

При нижньому позамежному вмісті в масі алюмохромфосфатного сполучного утворюється недостатня кількість продуктів взаємодії зв'язування з основними мінералами заповнювача на основі глинозему - мулітом і корундом, унаслідок чого погіршуються показники властивостей сирцю і готових виробів; при верхньому позамежному вмісті в масі алюмохромфосфатного зв'язуючого виділяється надлишкова кількість тепла, маса грудкується, погіршуються її формувальні властивості.

При нижньому (менш 0,5% мас.) позамежному вмісті в масі лігносульфонату технічного знижується міцність сирцю, підвищується вихід браку формування, маса прилипає до пластин пресформи. При верхньому (більш 1,2% мас.) позамежному вмісті лігносульфонату технічного маса перезволожується, одержувані вироби стають гігроскопічними, основи шиберних плит розмиваються при мокрому шліфуванні.

Необхідна щільність розчинів фосфатних сполучних визначена досвідченим шляхом. Поліфосфат натрію з щільністю нижче 1,50г/см<sup>3</sup> недостатньо активний; при щільності вище 1,55г/см<sup>3</sup> мас високу в'язкість, що ускладнює змішування.

Щільність водного розчину алюмохромфосфатного сполучного нижче 1,30г/см<sup>3</sup> не забезпечує достатньої активності хімічних реакцій із заповнювачем на основі глинозему, а при щільності вище 1,50г/см<sup>3</sup> з'являється грудкуваність маси при її підготовці; маса швидко сохне, губляться її формувальні властивості.

Пропонована вогнетривка маса для виготовлення безвипалювальних виробів у порівнянні з прототипом забезпечує:

- підвищення міцності сирцю в 2-3 рази;
- зменшення кількості браку формування в 3-4 рази;
- зниження собівартості виробів на 15-25% внаслідок економії енергоресурсів і зниження виходу браку в порівнянні з обпаленими виробами.

Таблиця 1

№№ мас	Компоненти <sup>х)</sup> , мас.%					
	ПФН	М	АХФЗ	ЛСТ	ГЗ	СМ
По прототипу						
1	-	-	5	-	87	8
2	-	-	12,5	-	81	6,5
Приклади, що обґрунтовують переробки складів пропонованих мас						
3 <sup>хх)</sup>	4	2	6	0,4	87,6	-
4	12	3	0,6 <sup>хх)</sup>	1,3 <sup>хх)</sup>	83,1	-
5	9	5	0,7	0,6	84,7	-
6	8,5	6	1,5	1,2	82,8	-
7	12	7 <sup>хх)</sup>	6	0,8	74,2	-
8	12	5	5	0,5	77,5	-
9	10	4	3	0,7	82,3	-
10	13 <sup>хх)</sup>	6	0,7	1,0	79,3	-
11	11	4	0,8	0,6	83,6	-
12 <sup>хх)</sup>	13	7	6	1,3	72,7	-
13	10	5	1,0	0,8	83,2	-
14	9	3	4	1,1	82,9	-

<sup>х)</sup> ПФН - поліфосфат натрію,

М – компонент на основі оксиду магнію,

АХФЗ - алюмохромфосфатне зв'язуюче,

ГЗ – заповнювач, на основі глинозему,

СМ - сульфат магнію,

ЛСТ - лігносульфонат технічний

<sup>хх)</sup> склади, що виходять за межі, показані в формулі винаходу.

Таблиця 2

№№ мас	Показники властивостей <sup>х)</sup>				Особливості процесу формовки
	Сирець		Готові вироби		
	ПР, МПа	Вихід браку, %	ПР, МПа	П, %	
По прототипу					
1	1,9	17,4	22	23,1	Р
2	2,3	19,2	27	20,9	Р
Приклади, що обґрунтовують переробку складів пропонованих мас					
3 <sup>хх)</sup>	2,6	25,0	18,6	24,8	Р
4 <sup>хх)</sup>	2,5	17,1	29,4	21,8	ПМ
5	11,5	2,1	125,4	16,1	-
6	8,4	3,1	85,1	17,2	-
7 <sup>хх)</sup>	4Д	10,2	43,3	20,2	Р
8	6,5	1,9	75,4	14,5	-
9	7,8	2,0	86,7	15,1	-
10 <sup>хх)</sup>	4,1	14,3	36,2	28,3	ПМ
11	10,3	2,0	115,2	15,1	-
12 <sup>хх)</sup>	0,9	24,0	20,4	29,1	Р
13	9,4	2,5	138,4	15,8	-
14	7,1	3,9	76,4	16,8	-

<sup>х)</sup>

ПР - межа міцності при стисканні,

П - пористість відкрита,

Р - руйнування формовки при зйомі,

ПМ - прилипання маси до пластин пресформи.

<sup>хх)</sup> склади, що виходять за межі, показані в формулі винаходу

Таблица 3

№№ мас	Показники властивостей <sup>х)</sup>				Особливості процесу формо- вки
	Сирець		Готові вироби		
	ПР, МПа	Вихід браку, %	ПР, МПа	П, %	
По прототипу					
1	1,9	17,4	22	23,1	Р
Маси пропонованих складів					
3 <sup>хх)</sup>	1,9	17,4	18,6	24,8	Р
5	7,5	3,6	48,1	10,0	-
11	6,9	4,0	84,6	15,8	-
13	7,0	3,9	107,4	16,1	-

<sup>х), xx)</sup> Позначення - як в таблицях 1, 2.