ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
( 19 )

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210313
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 04 B 35/56

(22) Přihlášeno 26 06 73
(21) (PV 4601-73)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 26 06 72 (WP C 04 b/163 952)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 06 83

(75)
Autor vynálezu

HOFFMANN HORST-ULFRIED ing., MÜLLER DIETER ing., AKEN,
RICHTER HORST ing., MAGDEBURG, HOLLMANN OLAF ing., MARKKLEEBERG,
WERNER FRITZ ing., MEISSEN, FRANKE LOUIS, AKEN, KANTHAK FRANZ,
THIELLE LUDWIG, BRANDIS, RABE GERHARD, FREUDENBERG KONRAD, MEISSEN,
BABINSKY ALFRED, HIRSCHFELDE, EICHELMANN KURT, HUCKE FRITZ
a NIETZSCHE RICHARD, AKEN (NDR)

## (54) Žáruvzdorné výrobky, zejména cihly

Žáruvzdorné výrobky, zejména cihly, s vysokou tepelnou vodivostí, vysokou stálostí proti změnám teploty a vysokou stálostí proti změnám atmosféry, sestávající ze slinutého magnezitu a/nebo cementu, sodného vodního skla, síranu hořečnatého rozpuštěného ve vodě o hustotě 1,13 až 1,24 g/cm$^3$, které se vyznačují tím, že jako další složku obsahují strusku z výroby karbidu ferrochromu v průmyslu ferroslitin, v hmotnostním množství 30 až 80 %. Mohou rovněž obsahovat slinutý forsterit, korund a/nebo jiné látky obsahující kysličník hlinitý, v hmotnostním množství 10 až 40 hmotnostních %, popřípadě - ke zvýšení stálosti proti změnám teploty - chromovou rudu v hmotnostním množství 2 až 30 procent, s výhodou 10 až 22 %.

Tyto výrobky se výhodně používají v průmyslových pecích ocelářského, sklářského, cementárenského a koksárenského průmyslu.

K výrobě žáruvzdorných výrobků podle vynálezu použitá struska má podle analýzy toto chemické složení: $SiO_2$ 28,66 až 33,33 procent, $Cl_2O_3$ 2,66 až 6,00 %. FeO 0,40 až 1,07 %, CaO 0,14 až 1,90 %, $Al_2O_3$ 12,10 až 15,82 %, MgO 41,60 až 45,99 %.

Vynález se týká žáruvzdorných výrobků, zejména cihel, s vysokou tepelnou vodivostí, vysokou stálostí proti změnám teploty a vysokou odolností proti změnám atmosféry, s výhodou pro aplikaci v průmyslových pecích ocelářského, sklářského, cementářského a koksárenského průmyslu za použití určitých druhotně získávaných surovin podle známých technologických postupů pro výrobu žáruvzdorných výrobků a/nebo betonů.

Je známo, že žáruvzdorné výrobky, jako jsou cihly, se vyrábějí za použití primárních surovin, jako jsou slinutý kysličník hořečnatý, chromová ruda, olivín, korund, sillimanit, mullit, surový šamot, kvarcit a karbid křemíku.

Látkové vlastnosti uvedených primárních surovin a z nich známými postupy pro výrobu žáruvzdorných výrobků nebo betonů vyrobených žáruvzdorných materiálů, umožňují dosáhnout u výrobku vždy jen jedné nebo dvou vlastností výrobků podle vynálezu. Ani kombinováním primárních surovin se nedosáhne kombinace vysoké tepelné vodivosti, vysoké stálosti proti změnám teploty a vysoké stálosti proti změnám atmosféry u jediného výrobku.

Je známo, že běžné komerční magnezitové cihly mají vysokou tepelnou vodivost, naproti tomu však jsou velmi citlivé na střídání teplot a jen přídavkem chromové rudy je možno dosáhnout zlepšení jejich stálosti proti změně teplot. Tato přísada však současně zhoršuje stálost proti změnám atmosféry a tepelnou vodivost.

Je známo, že komerční žáruvzdorné výrobky, obsahující karbid křemíku, mají vynikající stálost proti změnám teploty a dobrou tepelnou vodivost. Nejsou však odolné proti změnám atmosféry.

Skupina žáruvzdorných výrobků, bohatých kysličníkem hlinitým, se vyznačuje průměrnou stálostí proti změnám teploty a proti změnám atmosféry. Vlastnosti těchto výrobků, jež jsou podmíněny složením, nepřipouštějí vysokou tepelnou vodivost.

Žáruvzdorné výrobky, bohaté kysličníkem křemičitým, mají kromě vynikající stálosti proti změnám atmosféry jen minimální tepelnou vodivost. Jejich stálost proti změnám teploty je závislá na modifikaci a teplotě, čímž je silně omezena.

Účelem vynálezu je vyrábět žáruvzdorné výrobky, jako jsou cihly a hotové dílce, s vysokou tepelnou vodivostí, vysokou stálostí proti změnám teploty a vysokou stálostí proti změnám atmosféry.

Podnětem k vynálezu byl úkol, vytvořit žáruvzdorné výrobky (jako jsou cihly a hotové dílce), s vysokou tepelnou vodivostí, vysokou stálostí proti změnám teploty a vysokou stálostí proti změnám atmosféry a nalézt způsob výroby těchto žáruvzdorných výrobků za použití známých technologických postupů pro výrobu žáruvzdorných výrobků a/nebo betonů, při nichž se používá druhotně získávané strusky.

Tento úkol řeší vynález tím, že se k výrobě žáruvzdorných výrobků, zejména cihel, použije podle vynálezu strusky, druhotně získávané v průmyslu, o chemickém složení

36 až 44 % $MgO$
25 až 35 % $SiO_2$
10 až 22 % $Al_2O_3$

a výhodně s touto minerální skladbou

2 až 9 % monticellitu
45 až 75 % forsteritu
13 až 22 % hlinitanu hořečnatého
1 až 4 % železitanu hořečnatého,

která splňuje cíl, jež si vynález vytkl.

Předmětem vynálezu jsou tedy žáruvzdorné výrobky, zejména cihly, sestávající ze slinutého magnezitu a/nebo cementu, sodného vodního skla, síranu hořečnatého rozpuštěného ve vodě o hustotě 1,13 až 1,24 g/cm$^3$, vyznačující se tím, že jako další složku obsahují strusku z výroby karbidu ferrochromu v průmyslu ferroslitin, v hmotnostním množství 30 až 80 %.

Bylo zjištěno, že výše definovaná struska, zpracovaná s chemickým, keramickým a/nebo hydraulickým pojivem technologickými postupy, známými pro výrobu žáruvzdorných výrobků nebo betonů, dává žáruvzdorné výrobky s vysokou tepelnou vodivostí, vysokou stálostí proti změnám teploty a vysokou stálostí proti změnám atmosféry.

Dále bylo zjištěno, že takto charakterizovanou strusku je možno kombinovat s jinými žáruvzdornými surovinami, s výhodou s kaustickým kysličníkem hořečnatým a/nebo slinutým kysličníkem hořečnatým, slinutým forsteritem, korundem a/nebo jinými látkami, obsahujícími kysličník hlinitý. Dále je možno k takto charakterizované strusce přidat pro další zvýšení stálosti proti změnám teploty 2 až 30 hmotnostních %, s výhodou 10 až 22 hmotnostních % chromové rudy. Dalšího zvýšení stálosti proti změnám atmosféry je u těchto žáruvzdorných výrobků možno dosáhnout, když se uvedená struska podrobí magnetické separaci za účelem snížení obsahu kysličníku železitého.

Rovněž bylo zjištěno, že takto charakterizovanou strusku nebo výše uvedené kombinace s žáruvzdornými surovinami a z nich vyrobené žáruvzdorné výrobky je možno ke zlepšení užitných vlastností účelně podrobit tepelnému a hydro-tepelnému zpracování. Další řešení ve spojitosti se žáruvzdornými výrobky podle vynálezu spočívá v lití strusky, získávané v tekutém stavu, za vzniku žáruvzdorných tvarovaných těles.

Analyzovaná struska má toto chemické složení:

| | minimální hodnota | maximální hodnota | průměrná hodnota | tolerance ± |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 28,66 | 33,33 | 30,96 | 2,33 |
| $Cr_2O_3$ | 2,66 | 6,00 | 3,69 | 1,67 |
| FeO | 0,40 | 1,07 | 0,65 | 0,33 |
| CaO | 0,14 | 1,90 | 0,65 | 0,82 |
| $Al_2O_3$ | 12,10 | 15,82 | 14,52 | 1,81 |
| MgO | 41,60 | 45,99 | 44,11 | 2,20 |

Vyrobků podle vynálezu, zejména cihel, se vzhledem k jejich vysoké tepelné vodivosti, stálosti proti změnám teploty a stálosti proti změnám atmosféry výhodně používá pro výstavbu rekuperačních soustav a regeneračních soustav. Bylo zjištěno, že z takto charakterizované strusky, její výběrové kombinace a výše uvedených přísad je možno vyrobit tvarovací hmoty pro metalurgii a dusací, licí a torkretovací směsi.

Například cihly, vyrobené na bázi této strusky za přídavku slinutého kysličníku hořečnatého a síranu hořečnatého rozpuštěného ve vodě, o hustotě 1,13 g/cm$^3$, byly použity v komorách rekuperátoru Siemens-Martinových pecích při teplotách kolem 1 450 °C. Vydržely dvojnásobnou dobu oproti až dosud používaným korundovým a magnezitovým cihlám.

Cihly na bázi této strusky s přísadou slinutého kysličníku hořečnatého a vodního skla byly použity v hlubinných ocelářských pecích při teplotě 1 450 až 1 500 °C a vydržely trojnásobnou dobu oproti dosavadním magnezitovým cihlám.

Vynález umožňuje použít druhotně získané strusky uvedeného druhu jako vysokohodnotné suroviny pro výrobu žáruvzdorných výrobků, majících vlastnosti podle vynálezu. Odpadá zde výroba primárních surovin. Výrobky, zhotovené podle vynálezu, mají vysokou užitnou hodnotu a lze je ekonomicky výhodně vyrobit podle postupů k výrobě žáruvzdorných výrobků nebo betonů.

Vynález je blíže objasněn třemi příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Struska se rozmělní na velikost zrn 0 až 4 mm, podrobí magnetické separaci, frakcionuje a podle předpisu

45 hmotnostních % strusky o zrnění 1 až 4 mm
30 hmotnostních % strusky o zrnění 0,1 až 1 mm
25 hmotnostních % slinutého kysličníku hořečnatého o zrnění 0 až 0,1 mm

se za přidání běžných pojiv, jako je odpadní sulfitový louh, popřípadě dextrin, promísí za vzniku lisovatelné hmoty, z níž se lisovacím tlakem 98,07 MPa vylisují cihly, které se vysuší. Takto vyrobené cihly se mohou použít jak nepálené, tak i pálené při teplotě 1 540 °C.

Takto vyrobené cihly se vyznačují těmito vlastnostmi:

| | | |
|---|---|---|
| OP | 20 % | páleno při 1 500 °C |
| $\sigma$dB | 53,94 MPa | |
| DFB ta | 1 600 °C | |
| stálost proti změnám teploty | 9 | ochlazení ve vodě |

P ř í k l a d 2

Struska se rozmělní na velikost zrn 0 až 6 mm, frakcionuje a promísí podle předpisu

30 hmotnostních % strusky o zrnění 3 až 6 mm
40 hmotnostních % strusky o zrnění 0 až 3 mm
22 hmotnostních % slinutého kysličníku hořečnatého o zrnění 0 až 0,1 mm
8 hmotnostních % louhu, obsahujícího síran hořečnatý, o hustotě 1,11 g/cm$^3$.

Takto vyrobená směs se pak betonářskou technikou spěchuje na tvarované cihly a tyto se tepelně zpracují při teplotě 300 °C. Tím se získají tyto výrobky již se svými užitnými vlastnostmi.

Takto vyrobené cihly mají tyto vlastnosti:

| | | |
|---|---|---|
| OP | 18 % | |
| $\sigma$dB | 49,03 MPa | |
| DFB ta | 1 600 °C | |
| stálost proti změnám teploty | 12 | ochlazení ve vodě |

P ř í k l a d 3

Struska se rozmělní na velikost zrn 0 až 6 mm, frakcionuje a podle předpisu

30 hmotnostních % strusky o zrnění 3 až 6 mm
32 hmotnostních % strusky o zrnění 0 až 3 mm
30 hmotnostních % slinutého kysličníku hořečnatého o zrnění 0 až 0,1 mm
8 hmotnostních % sodného vodního skla o hustotě 1,34 g/cm$^3$
+0,4 hmotnostních % fluorokřemičitanu sodného

promísí.

Takto vyrobená směs se pak betonářskou technikou spěchuje na tvarované cihly, které se tepelně zpracují při teplotě 100 °C. Tím získají tyto výrobky již své užitné vlastnosti.

Takto vyrobené cihly se vyznačují těmito vlastnostmi:

| | | |
|---|---|---|
| OP | 22 % | |
| $\sigma$dB | 34,32 MPa | |
| DFB ta | 1 600 °C | |
| stálost proti změnám teploty | 20 | ochlazení ve vodě |

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Žáruvzdorné výrobky, zejména cihly, sestávající ze slinutého magnezitu a/nebo cementu, sodného vodního skla, síranu hořečnatého, rozpuštěného ve vodě, o hustotě 1,13 až 1,24 g/cm$^3$, vyznačující se tím, že jako další složku obsahují strusku z výroby karbidu ferrochromu v průmyslu ferroslitin, v hmotnostním množství 30 až 80 %.

2. Žáruvzdorné výrobky podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahují slinutý forsterit, korund a/nebo jiné látky obsahující kysličník hlinitý, v hmotnostním množství 10 až 40 hmotnostních %.

3. Žáruvzdorné výrobky podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že ke zvýšení stálosti proti změnám teploty obsahují chromovou rudu v hmotnostním množství 2 až 30 %, s výhodou 10 až 22 %.

Severografia, n. p., závod 7, Most