

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234764**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412696**

(22) Data zgłoszenia: **12.06.2015**

(51) Int.Cl.
C04B 35/04 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania monolitycznego zasadowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń
ciepłych, zawierającego poniżej 7% C**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.12.2016 BUP 26/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF DUL, Kraków, PL
DOMINIKA MADEJ, Skała, PL
JACEK SZCZERBA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 234764 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monolitycznego zasadowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń cieplnych, zawierającego poniżej 7% C, zwłaszcza pieców obrotowych, stosowanych w przemyśle cementowym.

Współczesne materiały ogniotrwałe dobierane są do konkretnych warunków eksploatacyjnych. Proces wytwarzania materiałów ogniotrwałych zaczyna się od wyboru i przygotowania surowców, które miesza się z różnymi dodatkami spajającymi, a z przygotowanej masy formuje się kształtki, suszy je i wypala. Niezwykle istotny w tym procesie jest odpowiedni dobór surowców, właściwy dla przewidzianego miejsca i warunków pracy, co zapewnia długie użytkowanie materiałów ogniotrwałych bez konieczności wykonywania kosztownych napraw.

Zgodnie z definicją, materiały ogniotrwałe są to niemetaliczne materiały lub wyroby, których chemiczne i fizyczne właściwości umożliwiają stosowanie ich w wysokich temperaturach. Dominująca ich większość znajduje zastosowanie do budowy elementów i wyłożyń urządzeń cieplnych.

Wyroby ogniotrwałe są głównie wytwarzane z tlenków takich jak: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 i ZrO_2 , których temperatury topnienia mieszczą się w zakresie 1700°C – 2825°C oraz w kombinacjach tych tlenków z węglem lub związkami o wiązaniu kowalentnym, przede wszystkim SiC , a także B_4C lub azotkami (Si_3N_4 , BN). Zasady klasyfikacji materiałów ogniotrwałych są określone w normach branżowych.

Wyroby klasyfikowane na podstawie składu chemicznego podstawowych surowców to: glinokrzemianowe, zasadowe oraz zasadowe o zawartości węgla resztkowego poniżej 7%, zasadowe o zawartości węgla resztkowego od 7 do 50%, specjalne. Klasyfikacja wyrobów ogniotrwałych zasadowych o zawartości węgla resztkowego poniżej 7%, jest przedstawiona w normie PN-EN ISO 10081-2:2005. Głównym kryterium klasyfikacji jest zawartość tlenku magnezu w danym typie wyrobów.

Z opisu patentowego PL167507 B1 znane jest wyłożenie ogniotrwałe warstwy roboczej pieca, zwłaszcza pieca do syntezy, spiekania lub prażenia produktów silnie alkalicznych. Jest ono wykonane z wyrobów ogniotrwałych zasadowych, przy czym co najmniej 20% całkowitej długości pieca i symetrycznie w stosunku do otworu wylewowego wykonane jest z wyrobów wypalanych zawierających od 8 do 20% wagowych Al_2O_3 , nie mniej niż 60% wagowych MgO oraz nie więcej niż 4% wagowych SiO_2 oraz od 0 do 5% wagowych węgla resztkowego lub też wykonane jest z wyrobów niewypalanych zawierających nie mniej niż 8% wagowych Al_2O_3 , nie mniej niż 50% wagowych MgO oraz 6 do 25% wagowych węgla w postaci stałej, korzystnie w postaci grafitu.

Znana jest ze zgłoszenia PL379521 A1 wykładzina dna reaktora, która składa się z cementu ogniotrwałego zawierającego Al_2O_3 i/lub MgO w ilości od 5 do 25% wagowych oraz węgliku krzemu o granulacji od 14 do 80 w ilości do 45% wagowych i/lub węgliku krzemu o granulacji od 100 do 500 w ilości do 50% wagowych i/lub węgliku krzemu o granulacji od 600 do 1400 w ilości do 20% wagowych, przy czym wykładzina zawiera węglík krzemu o co najmniej dwóch różnych granulacjach.

Celem wynalazku PL 190654 B1 jest uzyskanie ogniotrwałego betonu do wyłożyń monolitycznych lub napraw urządzeń cieplnych, jak również do produkcji formowanych wyrobów ogniotrwałych. Zadanie to zostało rozwiązane dla materiałów drobnoziarnistych i drobno-gruboziarnistych. W odmianie drobnoziarnistej wynalazku zastosowano ogniotrwały, zwiększający dylatację materiał ogniotrwały na bazie MgO , o ziarnistości między 0,1 a $45\text{ }\mu\text{m}$ oraz przynajmniej jeden dyspergator i środek sieciujący, zwiększający dylatację po dodaniu określonej ilości wody. W odmianie drobno-gruboziarnistej wynalazku, również na bazie MgO , materiał ten zawiera dodatkowo materiał ogniotrwały o ziarnistości do 15 mm oraz spoiwo wiążące. W obu odmianach mogą być ponadto stosowane dodatki zarówno ogniotrwałe, jak też inne, poprawiające jakość końcowego produktu.

Ze zgłoszenia EP399786 A1 znana jest wykładzina ogniotrwała odporna na działanie sodu i stopionych soli sodu w wysokich temperaturach. Wykładzina składa się z trzech warstw wykonanych z glinokrzemianowych materiałów, w których stosunek Al_2O_3 do SiO_2 wynosi co najmniej 0,85. Pierwsza warstwa wykazuje porowatość około 25% lub mniej znajduje się od strony czynnika roboczego. Porowatość drugiej warstwy jest w zakresie 25–50%. Trzecia warstwa wykazuje natomiast porowatość większą niż 50% i umieszczona jest przy ścianie zbiornika.

Ze zgłoszenia JP03242362 A znane są ogniotrwałe cegły odporne na szok termiczny, dzięki budowie warstwowej oraz ułożeniu warstw pod odpowiednim kątem. Ilość warstw w kierunku prostym do powierzchni roboczej wynosi 0,5–10 na cm, korzystnie 1,0–5,0 na cm.

Znane są ze zgłoszenia JP11230679 A funkcjonalne ogniotrwałe kształtki na wyłożenia kadzi stalowniczych z Al_2O_3 o zróżnicowanej porowatości na przekroju, z największą porowatością od strony płaszcza kadzi i najmniejszą od strony czynnika roboczego. Dzięki takiej budowie uzyskuje się gradientową przewodność cieplną, a kształtki mogą być również stosowane jako cegły ognioodporne.

W znanych rozwiązaniach, w zależności od konstrukcji urządzenia cieplnego i strefy instalacji materiału ogniotrwałego wykorzystywane są odpowiednie surowce. W strefach wysokotemperaturowych i miejscach szczególnie narażonych na korozję i agresywne działanie różnych czynników, stosowane są najczęściej materiały o najwyższej trwałości i odporności, które są najdroższe. Z kolei w innych obszarach stosowane są materiały tańsze.

Zastosowanie jednorodnego wyłożenia na całej grubości urządzenia byłoby nieopłacalne ekonomicznie, dlatego zwykle układa się warstwy z materiałów dostosowanych odpowiednio do warunków ich eksploatacji. Jednakże strefy przejściowe pomiędzy warstwami są miejscami, które charakteryzują się skokowym przejściem właściwości, co prowadzi do koncentracji na granicy faz i często sprawia problemy użytkowe, np. materiały są podatne na korozję.

Okazało się, że niedogodności znanego stanu techniki mogą zostać ograniczone przez rozwiązanie będące przedmiotem niniejszego wynalazku.

Sposób wytwarzania monolitycznego zasadowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń cieplnych, zawierającego poniżej 7% C, podobnie jak w znanych rozwiązaniach, polega na sporządzeniu mieszanki betonowej z surowców zawierających jako główne tlenki MgO i/lub Al_2O_3 , spoiwa, dodatków modyfikujących oraz wody, ułożeniu jej w formie lub w szalunek wewnątrz urządzenia, zagęszczeniu wibracyjnym i poddaniu procesowi dojrzewania przez 1–10 dni w warunkach wilgotności 50–90% w temperaturze 10–90°C, a w końcowym etapie poddaniu urządzenia rozruchowi.

Istota rozwiązania polega na tym, że przygotowuje się od 3 do 20 mas, każdą z mieszanki o innej zawartości MgO i Al_2O_3 , przy czym pierwszą masę przeznaczoną do zainstalowania w urządzeniu cieplnym od strony przestrzeni roboczej przygotowuje się z mieszanki zawierającej 28–60% wagowych MgO oraz 40–72% wagowych Al_2O_3 , a każdą kolejną warstwę z mieszanki zawierającej MgO w ilości większej o 1–5% wagowych w stosunku do ilości w mieszance poprzedniej, a jednocześnie proporcjonalnie mniejszej ilości Al_2O_3 , aż do ostatniej masy sporządzonej z mieszanki zawierającej 58–100% wagowych MgO oraz 0–36% wagowych Al_2O_3 . Masy układa się warstwami o grubości co najmniej 20 mm, a następnie wyłożenie poddaje znanym zabiegom, tworząc strukturę z gradientowym rozkładem składu surowcowego na jego przekroju.

Uzyskane sposobem według wynalazku wyłożenie charakteryzuje się ciągłą i gładką zmianą składu wzdłuż określonego kierunku, co w konsekwencji eliminuje powstawanie mikrouszkodzeń i rozwarstwień na granicy faz. Gładkie przejście realizowane jest poprzez stosowną zmianę udziału objętościowego zawartości składników dla każdej z mas. Dzięki temu będzie można wyeliminować całkowicie wyroby magnezowo-chromitowe, stosowane w strefach spiekania pieców obrotowych.

Stopniowe, kontrolowane przejście pomiędzy właściwościami materiałów składowych, umożliwia ponadto adaptację wyrobu do zakładanych warunków jego eksploatacji.

Sposób według wynalazku ilustruje bliżej poniższy przykład, nie ograniczający jego zakresu.

Przygotowano 16 różnych mas zawierających jako główne składniki MgO i Al_2O_3 o następującym składzie:

- elektrokorund,
- klinkier magnezowy o wielkości ziaren do 3 mm,
- mikrokrzemionka jako spoiwo,

oraz woda w ilości 4% wagowe na 100% wagowych mieszanki.

Ilości składników w poszczególnych masach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

masa	elektrokorund, % wagowe	klinkier magnezjowy, % wagowe	mikrokrzemionka, % wagowe
1	67	28	5
2	65	30	5
3	63	32	5
4	61	34	5
5	59	36	5
6	57	38	5
7	55	40	5
8	53	42	5
9	51	44	5
10	49	46	5
11	47	48	5
12	45	50	5
13	43	52	5
14	41	54	5
15	39	56	5
16	37	58	5

Zawartość głównych tlenków MgO i Al_2O_3 oraz pozostałych tlenków takich jak np. SiO_2 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , CaO , stanowiących domieszki i zanieczyszczenia w składnikach wykorzystanych do przygotowania poszczególnych mas, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

masa	Al_2O_3 , % wagowe	MgO , % wagowe	pozostałe tlenki, % wagowe
1	65,56	28,08	6,36
2	63,60	30,06	6,34
3	61,64	32,04	6,32
4	59,68	34,03	6,29
5	57,72	36,01	6,27
6	55,76	38,00	6,24
7	53,80	39,98	6,22
8	51,84	41,96	6,20
9	49,88	43,95	6,17
10	47,92	45,93	6,15
11	45,96	47,92	6,12
12	44,00	49,90	6,10
13	42,04	51,88	6,08
14	40,08	53,87	6,05
15	38,12	55,85	6,03
16	36,16	57,84	6,00

Do mieszalnika podano połowę ilości wody i elektrokorund oraz klinkier magnezjowy, a po około 3 minutach mieszania dodano pozostałe składniki i resztę wody, po czym dalej mieszano przez okres do 4 minut.

Przygotowaną masę betonową o odpowiedniej konsystencji, poczynawszy od pierwszej ułożono warstwami w szalunku wewnątrz pieca obrotowego. Grubość każdej warstwy wynosiła 20 mm. Wyłożenie zagęszczono wibracyjnie, a następnie poddano procesowi dojrzewania przez 10 dni w warunkach wilgotności 85%, w temperaturze 20°C, po czym suszono przez kolejne 3 dni w temperaturze do 110°C. Następnie ściągnięto szalunek i poddano urządzenie rozruchowi.

Wyłożenie gradientowe wykazuje następujące właściwości użytkowe:

gęstość: 2,4 [g/cm³],

wytrzymałość na ściskanie: 40 [MPa].

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania monolitycznego zasadowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń ciepłych, zawierającego poniżej 7% C, polegający na sporządzeniu mieszanki betonowej z surowców zawierających jako główne tlenki MgO i/lub Al₂O₃, spoiwa i ewentualnie dodatków modyfikujących oraz wody, ułożeniu jej w formie lub w szalunek wewnątrz urządzenia, zagęszczeniu wibracyjnym i poddaniu procesowi dojrzewania przez 1–10 dni w warunkach wilgotności 50–90% w temperaturze 10–90°C, a w końcowym etapie poddaniu urządzenia rozruchowi, **znamienny tym**, że przygotowuje się od 3 do 20 mas, każdą z mieszanki o innej zawartości MgO i Al₂O₃, przy czym pierwszą masę przeznaczoną do zainstalowania w urządzeniu ciepłym od strony przestrzeni roboczej przygotowuje się z mieszanki zawierającej 28–60% wagowych MgO oraz 40–72% wagowych Al₂O₃, a każdą kolejną warstwę z mieszanki zawierającej MgO w ilości większej o 1–5% wagowych w stosunku do ilości w mieszance poprzedniej, a jednocześnie proporcjonalnie mniejszej ilości Al₂O₃, aż do ostatniej masy sporządzonej z mieszanki zawierającej 58–100% wagowych MgO oraz 0–36% wagowych Al₂O₃, przy czym masy układają się warstwami o grubości co najmniej 20 mm, a następnie wyłożenie poddaje znanym zabiegom, tworząc strukturę z gradientowym rozkładem składu surowcowego na jego przekroju.