



FEDERÁLNÝ ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

269 680

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 04 B 35, 68

(21) PV 6138-88.X

(22) Prihlášené 14 09 88

(40) Zverejnené 12 09 89

(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu

STARON PAVOL ing.,  
STARON JOZEF ing. DrSc., BRATISLAVA

(54)

Vytváracia zmes na výrobu periklasospinelového  
žiaruvzdorného staviva

(57) Rešenie sa týka vytváraciej zmesi na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva obsahujúca 6 až 24 % hmot. spinelu hlinitého  $MgAl_2O_4$  s využitím slinutej magnézie s obsahom 4 až 8 % oxidu železitého. Staviva sa používajú na vymurovanie pecí vo výrobe cementu a vápna. Vytváracia zmes sa skladá zo slinutej magnézie, taveného alebo slinutého spinelu hlinitého a zrnitého korundu. Tvorba spinelu hlinitého reakciou korundu v zrnitosti 0,1 až 1,2 mm s periklasovým okolím je zrejmá z nárastu objemu. Tento dej je protichodný s nadmerným zmršťovaním výliskov obsahujúcich železitú magnéziu ak nie je prítomný korund. Dodaním korundu v stanovenej zrnitosti a limitovanom množstve sa umožní využitie železitej magnézie na výrobu periklasospinelových žiaruvzdorných stavív.

Vynález sa týka vytváraciej zmesi na výrobu žiaruvzdorného periklasospinelového staviva obsahujúceho 10 až 35 % hmot. spinelu hlinitého  $MgAl_2O_4$  - so zreteľom na využitie slinutej magnézie s obsahom 4 až 8 % oxidu železitého, získanej z prírodného breuneritického magnezitu. Stavivo sa používa najmä na vymurovanie slinovacích pecí vo výrobe cementu a vápna.

V doterajšej praxi sa vo výrobe periklasospinelových stavív postupuje tak, že sa vytváracia zmes zloží zo slinutej magnézie a taveného alebo slinutého spinelu hlinitého. Výlisky zhotovené zo zmesi uvedených základných materiálov v pomere zabezpečujúcom žiadané zloženie staviva v uvedenom rozpätí sa vypalujú v tunelových, vozokomorových alebo iných peciach pri teplote 1600 až 1760 °C. Spinel hlinitý sa získava buď tavením zmesi oxidu horečnatého s hlinitým, alebo slinovaním výtverkov pri mólovom pomere oxidu horečnatého k hlinitému 1 až 1,5. Pri mólovom pomere väčšom ako 1 obsahuje produkt slinovania okrem spinelu hlinitého aj periklas a označuje sa ako periklasospinelový dvojslinok /v ďalšom MADS/.

Ak sa na výrobu stavív použije slinutá magnézia vyrobená z breuneritického prírodného magnezitu a obsahuje 4 až 8 % hmot. oxidu železitého, dochádza počas výpalu výliskov k ich značnému zmršteniu k doformáciám a k nadmernému rozptylu rozmerov výrobkov. Jednou z príčin je samotná povaha magnézie vyrobenej z breuneritického magnezitu, kde prítomnosť oxidov železa v danej sústave viacerých zložiek vyvoláva pokračujúci rast kryštálov periklasu počas výpalu výliskov. Je spojený s ich zmršťovaním v značne väčšom rozsahu ako pri použití nízkoželezitej magnézie. Ďalšou príčinou, ktorá efekt predošlej zväčšuje, je rôzný tlak, ktorému sú výlisky naložené vo vypalovacej peci na sebe v stohoch vystavené. Nie nepodstatnou príčinou je výskyt tekutej fázy, ktorej podstatou je pri mólovom pomere oxidu vápenatého ku kremičitému väčšom ako dva, minerál brownmillerit s dikalciumsilikátom. V aktuálnom systéme, do ktorého zmes, resp. periklasospinelové stavivo spadá, vzniká tavenina pri teplote 1300 °C a jej obsah so zvyšujúcou sa teplotou stúpa. Z uvedených dôvodov je výroba periklasospinelových stavív s využitím železitej magnézie nie dostatočne rozvinutá. Obvykle sa postupuje vo výrobe tak, že sa výlisky vypalujú v takom teplotnom režime, aby sa zmrštenia a tým aj rozptyly rozmerov výrobkov udržali v predpísaných hraniciach. Nevýhodou sú potom nepriaznivé termotechnické parametre výrobkov, najmä značné tečenie, nízka stálosť objemu pri vysokých teplotách a nízke vysokoteplotné pevnosti.

Popísané nedostatky odstraňuje predmetné riešenie, ktorého podstatou je vytváracia zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva obsahujúceho spinel hlinitý a slinutú magnéziu vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 6 až 24 % hmot. taveného spinelu hlinitého alebo periklasospinelového dvojslinku obsahujúceho 50 až 72 % hmot. oxidu hlinitého, z 90 až 70 % hmot. slinutej magnézie obsahujúcej 4 až 8 % hmot. oxidu železitého, 86 až 91 % hmot. oxidu horečnatého a z 4 až 6 % hmot. taveného alebo slinutého korundu v zrnitosti nad 0,1 mm a pod 1,2 mm. Vo výrobe tvarevých stavív sa zmes zvlhčí, opatrí obvyklým spojivom a zlisuje tlakom 90 až 150 MPa na výlisky, ktoré sa vypália pri teplote 1600 až 1700 °C.

Riešenie vychádza z poznatku, že reakciou medzi korundom a oxidom horečnatým pri teplotách 1600 až 1700 °C vzniká spinel pri súčasnom zväčšení objemu v dôsledku poklesu hustoty. Podľa vykonaných prác dôjde v reálnych výliskoch k zmene objemu v dôsledku uvedenej reakcie vtedy, ak boli častice korundu väčšie ako 0,1 mm. Ak boli menšie, prebehne tvorba spinelu na úkor pórovitosti v matrixe. K nárastu objemu prispieva tiež vznik dutiniek v každom pôvodne korundovom zrnku, ak bolo väčšie ako 0,1 mm a menšie ako 1,2 mm. Pripisuje sa to nerovnej rýchlosti protismernej difúzie iónov hliníka a horčíka počas reakcie. Objemový nárast sa zväčšuje s rastúcimi rozmermi častíc korundu, ako aj s jeho obsahom. Použitím častíc väčších ako 1,2 mm dochádza k narušeniu črepu staviva, zvýšením obsahu korundu nad 6 % navyše k nadmernému zväčšeniu pórovitosti. Popísaný dej pôsobí v protismere zmršťovania výliskov slinovaním periklasovej substancie a možno ním plne ovládať celkovú zmenu objemu výliskov výpalom pri využití železitej magnézie.

Periklasospinelové stavivá na vymurovanie pecí vo výrobe cementu a vápna sa vyrábajú vo

viacerých druhoch, s obsahom spinelu 10 až 35 % hmot. Maximálny obsah korundu vo vytvárací zmesi je 6 %. Vytvorí sa 8,4 % hmot. spinelu vo výrobku. Preto je súčasťou vytvárací zmesi predsyntetizovaný tavený spinel alebo periklasospinelový dvojslinok. Výhodou riešenia podľa vynálezu je tiež možnosť nahradiť časť alinutej magnézie s obsahom 4 až 8 % hmot. oxidu železitého magnéziou s obsahom 96 až 99,5 % hmot. oxidu horečnatého a 0,1 až 2 % hmot. oxidu železitého. Táto náhrada je dôležitá v príprave vytváracích zmesí pre stavivá používané vo výrobe bieleho cementu.

#### Príklady provedenia:

Vyrobili sa modelové stavivá zo základných materiálov s vlastnosťami podľa tab. I. Vytváracie zmesi sa pripravili v zostavách podľa tab. II. Ako spojivo sa použil nasýtený roztok síranu horečnatého a pevný sulfitový výluh. Vlhkosť vytváracích zmesí bola 1,2 % hmot. Zlisovali sa tlakom 100 MPa na výtverky s rozmermi 250x125x65 mm. Výlisoky sa vypálili pri 1600 °C s výdržou 5 hodín pri uvedenej teplote. Vlastnosti modelových stavív a zmrštenie výpalom je zhrnuté v tab. II. Stavivá podľa vynálezu zodpovedajú modelom označeným D a E, ostatné skúšili na osvetlenie efektu vynálezu.

#### Vlastnosti použitých základných materiálov

Tab. I

|                                                    | Nízkoželezitá<br>magnézia<br>"N" | Železitá<br>magnézia<br>"J" | periklasohlinitý<br>dvojslinok<br>"MADS" |
|----------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|
| Oxid kremičitý /SiO <sub>2</sub> / %/              | 0,16                             | 0,60                        | 0,90                                     |
| Oxid hlinitý /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %/  | 0,04                             | 0,24                        | 58,00                                    |
| Oxid železitý /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %/ | 0,46                             | 8,00                        | 3,58                                     |
| Oxid vápenatý /CaO/ %/                             | 0,40                             | 2,30                        | 0,96                                     |
| Oxid horečnatý /MgO/ %/                            | 98,48                            | 88,62                       | 35,70                                    |
| Objemová hmotnosť /g.cm <sup>-3</sup> /            | 3,33                             | 3,34                        | 3,25                                     |

#### Zloženie vytváracích zmesí, zmrštenie výlisok, vlastnosti výrobkov.

Tab. II

|                                                  | A    | B    | C    | D    | E    |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Vytváracie zmesi % hmot./                        |      |      |      |      |      |
| Magnézia "J" 1-3 mm                              | 30   | 32   | 40   | 35   | 35   |
| Magnézia "J" 0,5-1 mm                            | 10   | 10   | 15   | 10   | 10   |
| Magnézia "J" -0,1 mm                             | --   | -    | 35   | 35   | -    |
| Magnézia "N" -0,1 mm                             | 35   | 35   | -    | -    | 35   |
| Spinel -MADS                                     | 25   | 20   | 10   | 20   | 16   |
| Korund tavený 0,5-0,63 mm                        | -    | -    | -    | 4    | 4    |
| Tabulárny oxid hlinitý -0,1 mm                   | -    | 3    | -    | -    | -    |
| Výrobky stavivá                                  |      |      |      |      |      |
| Objemová hmotnosť /g.cm <sup>-3</sup> /          | 3,04 | 3,06 | 3,07 | 2,93 | 2,90 |
| Zdanlivá porovitost %/                           | 15,2 | 14,4 | 14,1 | 17,9 | 18,6 |
| Pevnosť v tlaku za studena /MPa/                 | 45   | 77   | 62   | 39   | 38   |
| Pevnosť v ohybe pri 1500 °C /MPa/                | 1,1  | 1,7  | 0,4  | 1,1  | 1,3  |
| Zmrštenie výlisok výpalom pri 1600 °C<br>% obj./ | 5,1  | 5,8  | 6,5  | 2,3  | 1,2  |

## P R E D M E T   V Y N Á L E Z U

1. Vytváracia zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva obsahujúca spinel hlinitý  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a slinutú magnéziu vyznačujúca sa tým, že sa skladá zo 5 až 24 % hmot. taveného spinelu hlinitého alebo periklasospinelového dvojslinku s obsahom 50 až 72 % oxidu hlinitého a z 90 až 70 % hmot. slinutej magnézie obsahujúcej 4 až 8 % hmot. oxidu železitého, 86 až 91 % hmot. oxidu horečnatého a z 4 až 6 % hmot. taveného alebo slinutého korundu v zrnitosti nad 0,1 mm a pod 1,2 mm.
2. Vytváracia zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva podľa bodu 1 vyznačujúca sa tým, že sa 30 až 44 % hmot. slinutej magnézie s obsahom 4 až 8 % hmot. oxidu železitého nahradí slinutou magnéziou s obsahom 0,1 až 2 % hmot. oxidu železitého a 96 až 99,5 % hmot. oxidu horečnatého.
3. Vytváracia zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva podľa bodu 1 a 2 vyznačujúca sa tým, že tavený alebo slinutý korund je v zrnitostnej triede nad 0,2 mm a pod 0,7 mm.