



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45128

Kl. 80 b, 3/01

Instytut Materiałów Ogniotrwałych*)

Gliwice, Polska

Sposób wytwarzania glinianu barowego stosowanego jako wysokoogniotrwały cement

Patent trwa od dnia 7 grudnia 1960 r.

Cementy ogniotrwałe stosowane powszechnie do sporządzania betonów ogniotrwałych zawierają jako główne składniki mineralogiczne gliny wapniowe. Wytwarzane są one zwykle z wapieni, margli, boksytów i glin metodą stapiania mieszaniny surowców w piecach elektrycznych. Ogniotrwałość tego typu cementów jest jednak zbyt niska w wielu dziedzinach ich zastosowania. Niewiele wyższa (rzędu 1500°) była również ogniotrwałość cementów, w których tlenek wapniowy zastępowano tlenkiem barowym; dlatego też modyfikacje takie nie przyjęły się w praktyce.

Przyczyną niskiej ogniotrwałości wymienionych cementów jest fakt, że składają się one z mieszaniny wielu mineralów jak: gliny ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) krzemiany ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ oraz $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), żelazyny wapnia lub baru oraz z fazy szklistej. Chociaż

niektóre z tych mineralów wykazują z osobna wysokie temperatury topnienia, jednak ich łączna obecność w cemencie obniża znacznie jego ogniotrwałość wskutek powstawania stopów eutektycznych.

Wyeliminowanie domieszek surowców dla utworzenia cementów złożonych z pojedynczych mineralów podwyższyłoby bardzo znacznie ogniotrwałość, ale nie opłacało się jednak dotychczas z uwagi na zanik wiązania hydraulicznego w temperaturze dehydratacji, co powoduje kruchość i bardzo niską wytrzymałość wysokoogniotrwałych betonów w zakresie $400 - 1200^{\circ}\text{C}$, jak również ze względu na trudności techniczne stapiania substancji o wysokiej ogniotrwałości.

Wynalazek usuwa obie wymienione trudności. Przy wytwarzaniu glinianu barowego stosowanego jako ogniotrwały cement stosuje się według wynalazku takie surowce i taką technologię, aby praktycznie wyłącznie składnikiem mineralogicznym produktu był glinian jednobarowy $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, topiący się powyżej 1800°C i wykazu-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr inż. Franciszek Nadachowski.

jący silne właściwości hydrauliczne, lub jego mieszanina z α -korundem. Ten ostatni jest bowiem jedynym minerałem nie tworzącym z $BaO \cdot Al_2O_3$ łatwo topliwych eutektyków.

Taki wybór składu mineralogicznego oparty jest na wykryciu nie znanej dotąd, specyficznej cechy glinianu jednobarowego, a mianowicie zachowywaniu wysokiej wytrzymałości mechanicznej, uzyskanej w wyniku wiązania hydraulicznego, także po dehydratacji — w całym zakresie temperatur ogrzewania i pracy. Właściwość ta korzystnie odróżnia $BaO \cdot Al_2O_3$ od wszystkich znanych cementów ogniotrwałych. Poza tym minerał ten można łatwo wytwarzać na drodze syntezy w fazie stałej, w stosunkowo niskich temperaturach. Dzięki temu można ominąć stosowaną normalnie dla cementów glinowych metodę stapiania surowców w piecach elektrycznych i wytworzyć cement na drodze znacznie tańszego spiekania, podobnie do znanych sposobów otrzymywania $BaO \cdot Al_2O_3$ z soli barowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że poddaje się spiekaniu w temperaturze 1250–1450°C mieszaninę technicznego węgla barowego i technicznego tlenku lub wodorotlenku glinowego o stosunku składników od 1:1 do 2:1, w której zawartość Fe_2O_3 oraz $CaO + MgO$ nie przekracza 1%, a SiO_2 — 2%.

Stosunkowo szerokie granice zawartości składników mieszaniny wyjściowej nie mają istotnego wpływu na ogniotrwałość i właściwości wiążące otrzymywanego produktu, co stanowi duże ułatwienie technologiczne. Najlepsze wyniki otrzymuje się wtedy, gdy 90% surowców posiada uziarnienie poniżej 0,1 mm. Tego rodzaju uziarnienie umożliwia całkowite ich przereagowanie w fazie stałej podczas spiekania. W przypadku stosowania wodorotlenku glinowego stosuje się niższe temperatury spiekania, bliskie 1250°C, w przypadku zaś tlenku glinowego odmiany α — wyższe — rzędu 1450°C. Spiekanie prowadzi się w piecach obrotowych, wprowadzając surowce w postaci gęstwy lub w piecach stosowanych do produkcji wyrobów ogniotrwałych po uprzed-

nim zbrykietowaniu mieszaniny. Otrzymany spiek miele się najlepiej w młynie kulowym do ziarnistości poniżej 0,2 mm, uzyskując cement twardniejący silnie po zarobieniu z wodą, nie tracący spoistości w toku ogrzewania i topiący się dopiero powyżej 1800°C.

Przykład. 300 kG technicznego węgla barowego zmieszano z 200 kG wysuszonego technicznego wodorotlenku glinowego. Mieszaninę zmielono w młynie kulowym bez odsiewu w ciągu 1 godziny, a następnie uformowano z niej na prasie hydraulicznej brykiety, które wypalono w temperaturze 1300°C w piecu okresowym jednokomorowym, stosowanym do produkcji wyrobów szamotowych. Produkt otrzymany w postaci kruchych brył zawierał $BaO \cdot Al_2O_3$ z małą ilością Al_2O_3 i wykazywał bardzo silne właściwości hydrauliczne. Zmielono go ponownie w młynie kulowym otrzymując cement, który następnie zmieszano z kruszywem palonki wysokoglinowej w stosunku 1:2. Otrzymano beton o ogniotrwałości powyżej 1800°C. Część betonu po zarobieniu wodą w ilości około 10%, zużyto do uformowania niewypalanych kształtek za pomocą prasy hydraulicznej. Kształtki te po upływie 3 dni uzyskały wytrzymałość na ściskanie rzędu 500 kG/cm².

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania glinianu barowego, stosowanego jako wysokoogniotrwały cement, przez spiekanie soli baru z tlenkiem lub wodorotlenkiem glinowym, znamienny tym, że poddaje się spiekaniu w temperaturze 1250–1450°C mieszaninę technicznego węgla barowego z technicznym wodorotlenkiem lub tlenkiem glinowym, o stosunku składników od 1:1 do 2:1, przy czym stosuje się surowce, w których zawartości Fe_2O_3 i $CaO + MgO$ nie przekraczają 1%, a SiO_2 — 2%.

Instytut Materiałów
Ogniotrwałych