

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234787**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412692**

(22) Data zgłoszenia: **12.06.2015**

(51) Int.Cl.

**C04B 35/035 (2006.01)**

**C04B 35/04 (2006.01)**

**C04B 35/66 (2006.01)**

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**19.12.2016 BUP 26/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.04.2020 WUP 04/20**

(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 234787 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest Sposób wytwarzania monolitycznego zasadowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń cieplnych, zawierającego powyżej 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.

Wyroby ogniotrwałe są głównie wytwarzane z tlenków takich jak:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$ , których temperatury topnienia mieszczą się w zakresie  $1700^\circ\text{C}$  –  $2825^\circ\text{C}$  oraz w kombinacjach tych tlenków z węglem lub związkami o wiązaniu kowalentnym, przede wszystkim  $\text{SiC}$ , a także  $\text{B}_4\text{C}$  lub azotkami ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ). 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 od 7 do 50%, jest przedstawiona w normie PN-EN ISO 10081-3:2005.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nie mniej niż 60% wagowych  $\text{MgO}$  oraz nie więcej niż 4% wagowych  $\text{SiO}_2$  oraz od 0 do 5% wagowych węgla resztkowego lub też wykonane jest z wyrobów niewypalanych zawierających nie mniej niż 8% wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nie mniej niż 50% wagowych  $\text{MgO}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i/lub  $\text{MgO}$  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 węglik krzemu o co najmniej dwóch różnych granulacjach.

Ze zgłoszenia PL311518 A1 znany jest ogniotrwały beton zasadowy, znajdujący zastosowanie jako wykładzina ogniotrwała elementów obmurza pieców i urządzeń grzewczych, między innymi w metalurgii i przemyśle cementowym. Beton składa się z klinkieru magnezjowego w ilości 40–80% wagowych, z kalcynatu dolomitowo-cyrkonowego w ilości 15–60% wagowych oraz z pyłu krzemionkowego o uziarnieniu poniżej  $4\ \mu\text{m}$  w ilości 3–12% wagowych, przy czym stosunek molowy  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  wynosi powyżej 2, a kalcynat dolomitowo-cyrkonowy prażony w temperaturze  $1400$ – $1700^\circ\text{C}$  zawiera w swoim składzie głównie alit, cyrkonian wapniowy i peryklaz.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\text{SiO}_2$  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 prostopadłym 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ognio odporne.

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 powyżej 7% C, podobnie jak w znanych rozwiązaniach polega na sporządzeniu mieszanki betonowej z surowców zawierających jako główne składniki MgO i C, 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.

Istota rozwiązania polega na tym, że przygotowuje się od 3 do 20 mas, każdą z mieszanki o innej zawartości MgO i C, przy czym pierwszą masę przeznaczoną do zainstalowania w urządzeniu cieplnym od strony przestrzeni roboczej przygotowuje się z mieszanki zawierającej 40–72% wagowych MgO oraz 28–60% wagowych C, a każdą kolejną warstwę z mieszanki zawierającej MgO w ilości mniejszej o 1–5% wagowych w stosunku do ilości w mieszance poprzedniej, a jednocześnie proporcjonalnie większej ilości C, aż do ostatniej masy sporządzonej z mieszanki zawierającej 36% wagowych MgO oraz 58% wagowych C. 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 zwiększa się czas użytkowania wyłożenia w porównaniu do betonu o stałej zawartości węgla.

Stopniowe, kontrolowane przejście pomiędzy właściwościami kolejnych mas, 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 C, z mieszanki betonowej o składzie:

- klinkier magnezjowy o wielkości ziaren do 3 mm, jako kruszywo – węgiel
- mikrokrzemionka jako spoiwo
- tlenki stanowiące domieszki i zanieczyszczenia takie jak np.  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$

oraz wody w ilości 4% wagowych na 100% wagowych mieszanki betonowej.

Ilości składników w poszczególnych masach przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

masa	MgO, % wagowe	C, % wagowe	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 kruszywo, 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, począwszy 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/cm<sup>3</sup>],

wytrzymałość na ściskanie: 40 [MPa].

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania monolitycznego zasadowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń cieplnych, zawierającego powyżej 7% C, polegający na sporządzeniu mieszanki betonowej z surowców zawierających jako główne składniki MgO i C, 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 C, przy czym pierwszą masę przeznaczoną do zainstalowania w urządzeniu cieplnym od strony przestrzeni roboczej przygotowuje się z mieszanki zawierającej 40–72% wagowych MgO oraz 28–60% wagowych C, a każdą kolejną warstwę z mieszanki zawierającej MgO w ilości mniejszej o 1–5% wagowych w stosunku do ilości w mieszance poprzedniej, a jednocześnie proporcjonalnie większej ilości C, aż do ostatniej masy sporządzonej z mieszanki zawierającej 36% wagowych MgO oraz 58% wagowych C, przy czym 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.