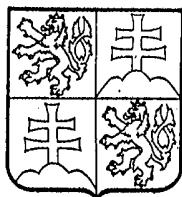


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 898

(21) PV 1072-89.B
(22) Prihlásené 20 02 89

(40) Zverejnené 13 12 89
(45) Vydané 04 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 04 B 35/68

(75) Autor vynálezu

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

(54)

Zmes na výrobu periklasospinelového
žiaruvzdorného staviva

(57) Riešenie sa týka zmesi na výrobu periklasospinelového tvarového staviva používaného prevažne na vymurovanie pecí vo výrobe cementu a vápna. Základným znakom riešenia je malé zmrštenie a stálosť objemu výliskov počas ich výpalu pri uchovaní žiadúcich termomechanických vlastností. Docieli sa potlačením obsahu tekutej fázy, ktorej podstatou je pri použití železitej nízkokremičitej magnézie získanej z breuneritického magnezitu hlavne brownmillerit jeho prevedením na spinel, magnoforit a kalcium-natrium-ortofosfát prídavkom kondenzovaného fosfátu sodného. Prídavok sa dimenzuje tak, aby sa neodbúral prítomný dikalciumsilikát. Zmrštenie výpalom je cca tretina zmrštenia bez prídavku. Stavivo podľa vynálezu má tiež vyššiu vysokoteplotnú pevnosť.

Riešenie sa týka zmesi na výrobu periklasospinelových žiaruvzdorných stavív s využitím slinutej magnézie s obsahom oxidu železitého 5 až 9 % hmot. Stavivá sú určené najmä na vymurovanie termicky a mechanicky namáhaných častí pece vo výrobe cementu a vápna. Obsahujú ako podstatné zložky periklas a spinel hlinitý MgAl_2O_4 . Vyrábajú sa zo slinutej magnézie a spinelu hlinitého pripraveného slinovaním alebo tavením zmesi periklasu a oxidu hlinitého. Namiesto spinelu hlinitého sa často používa periklasohlinitý dvojslinok (MADS), ktorý je produktom slinovania alebo tavenia skusovanej zmesi periklasu s oxidom hlinitým v nadstechiometrickom pomere pri nadbytku periklasu. Pri použití nízkokremičitého železitého periklasu, ako napríklad periklas z prírodného breuneritického magnezitu, obsahujúceho 5 až 9 % hmot. oxidu železitého pri mólovom pomere oxidu vápenatého k oxidu kremičitému viac ako dva vzniká tavenina v prítomnosti spinelu hlinitého, pri teplote cca 1300 °C. Počas výpalu sa výlisky nadmerne zmršťujú. Dochádza často k deformáciám najmä v spodných radoch náložie vypaľovacích pecí. Dôsledkom sú nežiadúce rozptyly rozmerov výrobkov a nedostatočná odolnosť proti náhlým zmenám teplôt. Prípadné zníženie vypaľovacej teploty tak, aby sa rozptyly rozmerov zmenšili, má za následok nedostatočnú stálosť objemu pri vysokých teplotách.

Popísané nedostatky odstraňuje riešenie, ktorého predmetom je zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 10 až 30 % hmot. slinutého alebo taveného spinelu hlinitého (MgAl_2O_4), z 87 až 69,5 % hmot. slinutého periklasu s obsahom 5 až 9 % hmot. oxidu železitého, 86 až 92 % hmot. oxidu horečnatého pri mólovom pomere oxidu vápenatého k oxidu kremičitému väčšom ako 1,87 a z 0,5 až 3 % hmot. stabilizátora objemu vypaľovaných výliskov, ktorým je alkalický kondenzovaný fosfát s lineárnym reťazcom.

Účinok alkalického, napr. sodného, polyfosfátu sa zakladá na tom, že počas výpalu výliskov odbúrava oxid vápenatý zo všetkých vápenatých zlúčenín koexistujúcich s periklasom za vzniku zlúčeniny CaNaPO_4 - ortofosforečnanu sodnovápenatého (v ďalšom texte C_2NP), ktorý má vysoký bod topenia a tvorí sa v množstve odpovedajúcom stechiometrickým pomerom.

Ak je pomer oxidu vápenatého ku kremičitému väčší ako dva, rozruší sa v prvom rade brownmillerit resp. dikalciumferit, ktorý bol významnou zložkou taveniny, za vzniku magnoferitu a spinelu. Prídavok polyfosfátu má byť v uvedenom rozpätí taký, aby sa nerozrušil dikalciumsilikát, s ktorým tvorí C_2NP sústavu s vysokou teplotou vzniku taveniny. Maximálny prídavok polyfosfátu ($Q_{\text{max.}}$) sa vypočíta zo vzťahu:

$$Q_{\text{max.}} = 1,82 (\text{CaO}_{\text{celk.}} - 1,87 \times \text{SiO}_2)$$

($\text{CaO}_{\text{celk.}}$ je celkový obsah oxidu vápenatého, SiO_2 je obsah oxidu kremičitého v stavive.)

Výhodným je prídavok v úrovni 70 až 95 % vypočítanej hodnoty $Q_{\text{max.}}$. Vyplýva z heterogenity črepu a povahy reakcie. Ak by sa použil prídavok väčší ako odpovedá hodnote $Q_{\text{max.}}$, došlo by k odbúraniu dikalciumsilikátu na merwinít ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) alebo na monticellit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), s ktorými utvára kalciumnatrium ortofosfát taveninová sústavu s nízkou teplotou vzniku tekutej fázy a prídavok by sa minul s cieľom. Riešením podľa vynálezu sa zmenší obsah taveniny v stavive počas výpalu výliskov, zmenší sa ich zmrštenie, a zlepšia najmä termotechnické vlastnosti výrobkov. V prípade, že sa požaduje vo výrobkoch znížený obsah oxidu železitého, umožňuje riešenie podľa vynálezu nahradiť vo vytváracíj zmesi časť magnézie s obsahom oxidov železa 5 až 9 % slinutoumagnéziou nízkoželezitou, napr. s obsahom oxidu železitého 0,1 až 2 % hmot., výhodne pri mólovom pomere oxidu vápenatého ku kremičitému viac ako dva.

Výhody riešenia podľa vynálezu sú zřejmé z príkladov vykonania:

Na výrobu modelových stavív sa použili základné materiály s vlastnosťami podľa tab. I. Vytváracie zmesi sa pripravili podľa zostáv uvedených v tab. II. s prídavkom nasýteného roztoku síranu horečnatého a zlisovali pri vlhkosti 1,9 % silou 3000 KN na normálky s rozmermi 250 x 123 x 65 mm. Výpal sa vykonal pri 1600 °C s výdržou 6 hodín pri uvedenej teplote. Zostavy vytváracích zmesí, zmrštenia výpalom a vlastnosťami výrobkov odpovedajú typom označeným "C", "D". Ostatné sa uvádzajú na porovnanie.

Vlastnosti základných materiálov (% hmotn.)

Tab. I.

		Magnézia		Periklasospinelový dvojslinok
		"železitá"	"nízkoželezitá"	
SiO ₂	%	1,0	0,2	0,3
CaO	%	2,7	0,5	0,7
Al ₂ O ₃	%	0,4	0,1	65,0
Fe ₂ O ₃	%	7,8	0,4	2,7
MgO	%	88,1	98,8	31,3

Zostavy vytváracích zmesí, zmrštenie výliskov výpalom a vlastnosti výrobkov

Tab. II.

		A	B	C	D
Magnézia železitá	/%/	75	55	75	50
Magnézia nízkoželezitá	/%/		20		30
Periklas.spinelový dvojslinok	/%/	25	25	25	20
Kondenzovaný fosfát sodný	/%/	0	0	0,9	0,9
Zmrštenie výpalom	/ % objem/	6	5,3	2,2	2
Po výpale					
Objemová hmotnosť	/g.cm ⁻³ /	3,07	3,05	2,95	2,94
Zdanl.pórovitosť	/%/	14,4	15,2	17,5	17,8
Pevnosť v tlaku za stud.	/MPa/	38	51	53	47
Pevnosť v ohybe pri 1400 °C	/MPa/	1,1	1,3	1,4	1,6
Modul pružnosti E _i dynamický	/GPa/	22	20	28	29

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1 Zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva, vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 10 až 30 % hmot. slinutého, alebo taveného spinelu hlinitého (MgAl_2O_4), z 87 až 69,5 % hmot. slinutého periklasu s obsahom 5 až 9 % hmot. oxidu železitého, 86 až 92 % hmot. oxidu horečnatého pri mólovom pomere obsahu oxidu vápenatého k oxidu kremičitému väčšom ako 1,87 a z 0,5 až 3 % hmot. stabilizátora objemu vypaľovaných výliskov, ktorým je alkalický kondenzovaný fosfát s lineárnym reťazcom.

2. Zmes na výrobu periklasospinelového žiaruvzdorného staviva podľa bodu 1 vyznačujúca sa tým, že sa 10 až 40 % hmot. slinutého periklasu nahradí slinutým periklasom s obsahom oxidu horečnatého 92 až 99 % hmot. a oxidu železitého 0,1 až 1 % hmot.