



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

220278
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 04 B 35/04

(22) Prihlášené C2 10 81
(21) [PV 7229-81]

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

KOVÁČ VLADIMÍR ing., STAROŇ JOZEF ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby žiaruvzdorných magnéziových priedušných tvárnic

1

2

Vynález sa týka priemyslu výroby žiaruvzdorných bazických materiálov. Rieši spôsob výroby priedušných tvárnic z magnézie, ktoré sa používajú vo vymurovkách hutníckych pecí a nádob na privádzanie inertných, oxidujúcich alebo redukujúcich plynov (argón, kyslík a iné) do roztopeného kovového kúpeľa. Spôsob výroby sa vyznačuje tým, že sa použije dvojzložková vytváracia zmes, pripravená z matrixu s veľmi vysokým stupňom disperzity a z hrubozrnej frakcie od 0,3 do 4 mm. Matrix obsahuje prídavok TiO_2 v množstve najmenej 0,2 hmotnostných % a optimálne v množstve podľa vzťahu (vyjadrené v hmotnostných %):

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{\% \text{CaO} - 1,87 \cdot \% \text{SiO}_2}{0,7}$$

Tvárnice vynikajú vysokou pevnosťou pri vysokej priepustnosti pre plyny.

Vynález sa využije v odbore výroby žiaruvzdorných materiálov, spotrebiteľom výrobkov je hutníctvo.

Vynález sa týka spôsobu výroby žiaruvzdorných magnéziových priedušných tvární s vysokou pevnosťou a vysokou priepustnosťou pre plyny. Tvárnice podľa vynálezu sa používajú v žiaruvzdorných výmurovkách hutníckych, najmä oceliarskych pecí a nádob na privádzanie rôznych inertných, oxidujúcich alebo redukujúcich plynov, prípadne ich zmesí do kovového kúpeľa, cez ktorý prestupujú. Podľa doterajších postupov sa priedušné tvárnice vyrábajú formovaním a výpalom výliskov spravidla z dvojzložkových vytváracích zmesí pripravovaných z vysokého podielu hrubozrnnnej frakcie a relatívne malého podielu drobnozrnnného matrixu s veľkosťou častíc do 0,2 mm. V zrnitosti vytváracej zmesi je medzi najväčšími časticami matrixu a najmenšími časticami hrubozrnnnej frakcie medzera. Drobnozrnnný matrix počas keramického výpalu spája hrubozrnnné častice. Týmto spôsobom sa oproti bežným výrobkom docieľi zvýšená priepustnosť pre plyny. Podobný efekt sa podľa známych postupov dosahuje tiež primiešavaním anorganických látok, ktoré počas výpalu vytvorkov zmenšujú svoj objem a zanechávajú priechodné póry. Sú to napr. magnezit, brucit, zásaditý uhličitan horečnatý, neskevehonit, dolomit a iné.

Minerálny charakter výrobku sa týmito prísadami buď nemení, alebo mení len nepodstatne. Používajú sa tiež prísady organickej povahy. Tieto výpalom vytvorkov unikajú a taktiež zanechávajú priechodné póry. Nevýhodou doterajších výrobkov a známych spôsobov výroby je, že sa pri použití relatívne nízkeho podielu matrixu dosahujú mechanické pevnosti pre mnohé prípady použitia nízkej úrovne. Zvýšenie podielu matrixu má za následok zvýšenie pevnosti, avšak spravidla nežiadúce zmenšenie priepustnosti pre plyny.

Uvedené nedostatky sa odstraňujú podľa vynálezu, ktorého podstatou je spôsob výroby žiaruvzdorných magnéziových priedušných tvární s vysokou pevnosťou a vysokou priepustnosťou pre plyny, v ktorom sa vytváracia zmes, pozostávajúca zo slinutej alebo tavenej magnézie s obsahom viac ako 90 hmotnostných % oxidu horečnatého, menej ako 1,2 hmotnostných % oxidu kremičitého, zloží z hrubozrnnnej frakcie ostávajúcej na sieti s otvormi najmenej 0,3 mm a prepadávajúcej sítom s otvormi najviac 4 mm, v hmotnostnej koncentrácii 80 až 95 proc., z matrixu vysokého stupňa disperzity, prepadávajúceho sítom s otvormi 0,04 milimetra s ostatkom najviac 20 hmotnostných % na tomto sieti, v hmotnostnej koncentrácii 5 až 20 %. Pridá sa vysokodisperzný oxid titaničitý v hmotnostnej koncentrácii 0,2 až 1 %. Zložky sa po pridaní vody a obvyklých spojív, akými sú napr. síran alebo chlorid horečnatý, chromáty ale-

bo kyselina chrómová, sulfitový výluh, dextrín alebo iné, v technológii zásaditých materiálov používané spojivá, homogenizujú, zmes sa lisovaním, ubíjaním alebo liatím formuje na vytvorky, ktoré sa po vysušení vypália pri teplote 1500 až 1700 °C. Prídavok oxidu titaničitého sa pre najvýhodnejšie vlastnosti tvární dimenzuje tak, aby jeho obsah bol rovnaký alebo menší ako obsah oxidu vápenatého, zmenšený o 1,87-násobok obsahu oxidu kremičitého, delený hodnotou 0,7. Týmto spôsobom sa docieľi, že výpalom vznikne minerál perovskit (CaTiO_3) a dikalciumsilikát (Ca_2SiO_4). V tomto prípade sa tvorí v systéme $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ tekutá fáza pri vysokej teplote a výrobok má vysoké termotechnické parametre.

Z popisu vynálezu je zjavné, že na vlastnosti výrobku pôsobia vo výrobnom procese viaceré činitele. Použitie matrixu s nezvyčajne vysokým stupňom disperzity a nezvyčajne vysokým merným povrchom sleduje cieľ jeho maximálneho zmrštenia a spojenia s hrubozrnnými časticami. Tento činiteľ je ešte umocnený účinkom oxidu titaničitého, ktorý je podľa vynálezu súčasťou matrixu. Týmto komplexným a kombinovaným opatrením dôjde k pevnému spojeniu hrubozrnnných častíc. Docieľi sa vysoká pevnosť výrobku. Zmrštenie matrixu má za následok výrazné zväčšenie priepustnosti pre plyny, pretože obsah matrixu nie je dostatočne vysoký na to, aby mohol počas slinovania unášať hrubozrnnné častice. Zmrštenie výlisku ako celku je teda podstatne menšie ako zmrštenie matrixu. To vysvetľuje základný efekt zväčšovania pórov a priepustnosti plynov pri súčasnom zvýšení pevnosti. Prídavok oxidu titaničitého je účinný pri každom pomere oxidu vápenatého k oxidu kremičitému, avšak v hutníckych procesoch, v ktorých sa tvárnice používajú a sú vystavené účinku vysokých teplôt, je výhodné riadiť sa horeuvedenou formulou, podľa ktorej nedôjde k odbúraniu oxidu vápenatého z prítomných kremičitanov vápenatých a k vzniku tekutej fázy pri nízkych teplotách. V prípade, že sa tvárnice používajú v podmienkach, v ktorých sú termicky vysoko namáhané a použitá magnézia nespĺňa podmienky v pomere obsahu vápnika k obsahu kremíka, môže sa použiť súčasne prídavok oxidu vápenatého alebo vápenatých solí, z ktorých sa pri teplotách výpalu tvorí. Pre stupeň disperzity matrixu je výhodné použiť magnéziu upravenú mletím tak, aby ostatok na sieti s otvormi 0,025 mm bol čím najnižší, napr. menší ako 10 hmotnostných proc. Vynález pripúšťa použitie v hrubozrnnnej časti magnéziu iného chemického zloženia ako v matrixe, a to v rámci uvedených limitov pre obsah oxidu horečnatého a oxidu kremičitého pre chemické zloženie tvárnice ako celku.

Príklady vykonania

Príklad 1

Použila sa slinutá magnézia so zložením (hmotnostné %): oxid kremičitý 1,16 %, oxid vápenatý 2,93 %, oxid železitý 0,5 %, oxid hlinitý 0,2 %, oxid horečnatý 95 %. Upravila sa na frakcie 1 — 1,5 mm, 0,5 až 1,5 mm a matrix s ostatkom na site s otvormi 0,04 mm 19,9 hmotnostných %. Vytváranie zmesi v zložení podľa tab. 1 sa homogenizovali s prídavkom 5 dielov sulfitového výluhu z výroby celulózy s hustotou 1,24 g . cm⁻³ a striedavo s prídavkom 0,6 dielov vysokodisperzného oxidu titaničitého na 100 dielov suchých základných zložiek. Zmesi sa po homogenizácii vyformovali ubíjaním a výtorky sa po vysušení vypálili v peci vykurovanej plynom s výdržou 5 hodín pri teplote 1700 °C.

Príklad 2

Slinutá magnézia použitá na výrobu tvárnic mala toto charakteristické zloženie (hmotnostné %): oxid kremičitý 1,10 %, oxid vápenatý 2,51 %, oxid železitý 0,6 %, oxid hlinitý 0,2 %, oxid horečnatý 95,4 %.

Upravila sa na hrubozrnnú časť so zrnitosťou 0,5 — 1,5 mm a matrix s ostatkom 16,2 hmotnostných % na site s otvormi 0,04 mm. Vytváracia zmes sa zložila z 85 hmotnostných dielov frakcie 0,5 — 1,5 mm a 15 hmotnostných dielov matrixu. Pridali sa ďalšie 4 diely sulfitového výluhu s hustotou 1,24 g . cm⁻³ a 3 diely vody. K zmesi č. 6 podľa tab. 2 sa pridalo 0,6 dielu vysokodisperzného oxidu titaničitého. Po zhomogenizovaní sa zmesi formovali ubíjaním. Vysušené výtorky sa vypálili vo vozokomrovej peci s údržbou 5 hodín pri teplote 1730 °C. Vlastnosti tvárnic uvádza tab. č. 2.

Tabuľka 1

Zloženie vytváracích zmesí a vlastnosti vypálených priedušných tvárnic (príklad 1)

Zmes (výrobok)	č. 1	č. 2	č. 3	č. 4
Frakcia 0,5 — 1 mm (hmot. %)	90	89,4	—	—
1 — 1,5 mm (hmot. %)	—	—	90	89,4
Matrix (hmot. %)	10	10	10	10
Oxid titaničitý (hmot. %)	—	0,6	—	0,6
Zdanlivá pórovitosť (%)	25,4	20,8	24,2	21,2
Pevnosť v tlaku pri 20 °C (MPa)	12,8	46,1	12,3	46,0
Priepustnosť vzduchu (pPerm — SI.)	48,0	60,5	68,4	90,8

Vlastnosti priedušných tvárnic (príklad 2)

Tabuľka 2

	č. 5	č. 6
Prídavok oxidu titaničitého (hmot. %)	—	0,6
Zdanlivá pórovitosť (%)	23,5	23,7
Pevnosť v tlaku pri 20 °C (MPa)	13,6	30,1
Priepustnosť vzduchu (pPerm — SI.)	26,6	38,4

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby žiaruvzdorných magnéziových priedušných tvárnic s vysokou mechanickou pevnosťou a vysokou priepustnosťou pre plyny, vyznačený tým, že sa vytváracia zmes pozostávajúca zo slinutej alebo tavenej magnézie s obsahom viac ako 90 hmotnostných percent oxidu horečnatého, najviac 1,2 hmotnostných percent oxidu kremičitého, zloží z frakcie ostávajúcej na site s otvormi najmenej 0,3 mm a prepadávajúcej sitom s otvormi najviac 4 mm, v hmotnostnej koncentrácii 80 až 95 %, z matrixu vysokého stupňa disperzity, prepadávajúceho sitom s otvormi 0,04 mm a s ostatkom najviac 20 hmotnostných % na tomto site v hmotnostnej koncentrácii 5 až 20 %, z prídavku vysokodisperzného oxidu

titaničitého v hmotnostnej koncentrácii 0,2 až 1 %, zložky sa po pridaní vody a spojiv, akými sú síran alebo chlorid horečnatý, chromáty alebo kyselina chrómová, sulfitový výluh, dextrín v technológii zásaditých materiálov používané spojivá, homogenizujú, zmes sa lisovaním, ubíjaním alebo liatím formuje na výtorky, ktoré sa po vysušení vypália pri teplote 1500 až 1750 °C.

2. Spôsob výroby žiaruvzdorných magnéziových priedušných tvárnic podľa bodu 1 vyznačený tým, že na docielenie najvyšších pevností pri teplotách 1500 °C sa oxid titaničitý pridá do vytváracie zmesi v množstve odpovedajúcom obsahu oxidu vápenatého zmenšeného o 1,87-násobok obsahu oxidu

kremitého delenom hodnotou 0,7, avšak najmenej v množstve 0,2 hmotnostných %.

3. Spôsob výroby žiaruvzdorných magnéziových priedušných tvárnic podľa bodov 1

a 2, vyznačený tým, že matrix, ktorý je jednou zo zložiek vytváracej zmesi, prepadá sítom s otvormi 0,025 mm s ostatkom max. 20 hmotnostných % na tomto site.