

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234789**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412694**

(22) Data zgłoszenia: **12.06.2015**

(51) Int.Cl.
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania monolitycznego glinokrzemianowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń ciepłych**

(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 234789 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monolitycznego glinokrzemianowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń cieplnych 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: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 i ZrO_2 , których temperatury topnienia mieszczą się w zakresie 1700°C – 2825°C oraz w kombinacjach tych tlenków z węglem lub związkami o wiązaniu kowalentnym, przede wszystkim SiC , a także B_4C lub azotkami (Si_3N_4 , 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 z grupy glinokrzemianowej, zawierających jako podstawowe surowce Al_2O_3 lub SiO_2 , jest przedstawiona w normie PN-EN ISO 10081-1:2006.

Znany jest ze zgłoszenia PL306897 A1 sposób wytwarzania ogniotrwałych wyrobów glinokrzemianowych opartych na kruszywach ogniotrwałych i różnych spoiwach. Z masy ogniotrwałej glinokrzemianowej zawierającej 20–35% wagowych ziaren 2–5 mm kruszywa ogniotrwałego i 15–30% wagowych ziaren 0–0,09 mm tego kruszywa oraz mikropyły w postaci bezpostaciowej krzemionki o zawartości co najmniej 95% SiO_2 i granulacji poniżej $5\text{ }\mu\text{m}$ w ilości 5–10% wagowych, w postaci kalcynowanego tlenku glinu o zawartości minimum 95% wagowych Al_2O_3 i granulacji poniżej $20\text{ }\mu\text{m}$ w ilości 5–10% wagowych i w postaci cementu glinowego o zawartości co najmniej 60% Al_2O_3 w ilości 0–10% wagowych oraz dodatek upłynniacza w postaci trójpolfosforanu sodu w roztworze wodnym o takim zagęszczeniu, aby ilość tego fosforanu na 100% wagowych suchej masy wynosiła 0,1–0,2% wagowych, o wilgotności 4–7%, po jej zhomogenizowaniu, formuje się metodą prasowania lub wibrowania dowolne kształtki ogniotrwałe, które po wysuszeniu co najmniej w 100°C wypala się w dowolnym piecu, najkorzystniej w tunelowym, w temperaturze co najmniej 1200°C .

Ze zgłoszenia PL330980 A1 znana jest masa ogniotrwała do wytwarzania wyrobów mulitowych, składająca się z surowców zawierających Al_2O_3 , surowców zawierających SiO_2 , lepiszcza i środków poprawiających plastyczność masy złożonej z komponentów o różnych klasach ziarnowych.

Ze zgłoszenia PL313125 A1 znane jest wyłożenie ogniotrwałe sklepień elektrycznych pieców łukowych, wykonane z materiału glinokrzemianowego o zawartości Al_2O_3 minimum 60% wagowych, przy czym w obrębie otworów elektrodowych i ewentualnie na obwodzie wyłożenie wykonane jest z kształtek wypalanych, a w pozostałej części sklepienia wyłożenie stanowi materiał monolityczny, korzystnie zbrojony włóknami stalowymi.

Znana jest ze zgłoszenia PL350268 A1 ogniotrwała osłona izolacyjna stanowiąca układ wielowarstwowy, która składa się z jednej lub kilku warstw elastycznych, ogniotrwałych mat włóknistych o jednakowej lub zróżnicowanej przewodności cieplnej. Korzystnie maty są wykonane z włókien glinokrzemianowych oplecionych perforowaną i/lub zwartą cienkościnną osłoną metalową, korzystnie siatką żaroodporną i/lub folią aluminiową oraz warstw zewnętrznych w postaci tkaniny termoizolacyjnej, korzystnie tkaniny szklanej oddzielonej od poprzednich warstw szczeliną powietrzną.

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 Al_2O_3 do 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 US4135939 A znany jest wyrób ogniotrwały w postaci cegły lub warstwy monolitycznej, stosowany na wyłożenia kadzi stalowniczych, składający się z mieszaniny 50–70% wagowych drobnopiękistego piasku o wielkości ziaren do 0,06 do 0,10 mm, 10–30% wagowych grubopiękistego

krzemionki o wielkości ziaren do 3,0 mm oraz 15–30% wagowych środka wiążącego w postaci gliny o składzie 55–60% wagowych SiO_2 oraz 22–40% wagowych Al_2O_3 i przypadkowych zanieczyszczeń. Sposób wytwarzania wyrobu ogniotrwałego polega na wytworzeniu mieszaniny z surowców, dodaniu wody do wilgotności 3,5–6% wagowych, uformowaniu cegieł i ich wysuszeniu w temperaturze do 105°C , do wilgotności około 1,5% wagowych. W celu uzyskania warstwy monolitycznej stosuje się obróbkę cieplną w temperaturze umożliwiającej jednolite połączenie kształtek.

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 Al_2O_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 ogniod 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 i długości 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 glinokrzemianowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń cieplnych, podobnie jak w znanych rozwiązaniach, polega na sporządzeniu mieszanki betonowej z surowców zawierających jako główne tlenki Al_2O_3 i/lub SiO_2 , spoiwo 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 $10\text{--}90^\circ\text{C}$ oraz suszeniu, 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 Al_2O_3 i SiO_2 . Pierwszą masę przeznaczoną do zainstalowania w urządzeniu cieplnym od strony przestrzeni roboczej przygotowuje się z mieszanki zawierającej 45–100% wagowych Al_2O_3 oraz 0–55% wagowych SiO_2 , a każdą kolejną warstwę z mieszanki zawierającej Al_2O_3 w ilości mniejszej o 1–10% wagowych w stosunku do ilości w mieszance poprzedniej, a jednocześnie proporcjonalnie większej ilości SiO_2 . Ostatnią masę sporządza się z mieszanki zawierającej 0–85% wagowych Al_2O_3 oraz 15–100% wagowych SiO_2 . 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 szamotowego oraz obniża się koszty surowcowe w porównaniu z betonem wysokoglinowym.

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 tlenki Al_2O_3 i SiO_2 z mieszanki betonowej o składzie:

- cement wysokoglinowy Górkal 70,
- kruszywo w postaci szamotu o wielkości ziaren do 2 mm,
- elektrokorund o wielkości ziaren do 2 mm, w którym zawartość Al_2O_3 wynosi powyżej 99,5%, a Na_2O do 0,5%

oraz wody w ilości 6% wagowych na 100% wagowych mieszanki betonowej.

Ilości składników mieszanki betonowej dla poszczególnych mas przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

masa	szamot, %	elektrokorund, %	cement glinowy, %
1	0	85	15
2	2	83	15
3	4	81	15
4	6	79	15
5	8	77	15
6	10	75	15
7	12	73	15
8	14	71	15
9	16	69	15
10	18	67	15
11	20	65	15
12	22	63	15
13	24	61	15
14	26	59	15
15	28	57	15
16	30	55	15

Zawartość głównych tlenków Al_2O_3 i SiO_2 oraz pozostałych tlenków takich jak np. Na_2O , K_2O , TiO_2 , CaO , stanowiących domieszki i zanieczyszczenia w składnikach wykorzystanych do przygotowania poszczególnych mas, przedstawiono w tabeli 2.

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.

TABELA 2

masa	SiO_2 , % wagowe	Al_2O_3 , % wagowe	pozostałe tlenki
1	0,00	95,08	4,92
2	1,10	93,87	5,03
3	2,20	92,66	5,14
4	3,30	91,45	5,25
5	4,40	90,24	5,36
6	5,50	89,03	5,47
7	6,60	87,82	5,58
8	7,70	86,61	5,69
9	8,80	85,40	5,80
10	9,90	84,19	5,91
11	11,00	82,98	6,02
12	12,10	81,77	6,13
13	13,20	80,56	6,24
14	14,30	79,35	6,35
15	15,40	78,14	6,48
16	16,50	76,93	6,57

Wyłożenie gradientowe wykazuje następujące właściwości użytkowe:
gęstość: 2,1 [g/cm³],
wytrzymałość na ściskanie: 20 [MPa].

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania monolitycznego glinokrzemianowego wyłożenia ogniotrwałego urządzeń ciepłych, polegający na sporządzeniu mieszanki betonowej z surowców zawierających jako główne tlenki Al_2O_3 i/lub SiO_2 , spoiwo 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 oraz suszeniu, a w końcowym etapie poddaniu urządzenia rozruchowi, **znamienny tym**, że przygotowuje się od 3 do 20 mas, każdą z mieszanki o innej zawartości Al_2O_3 i SiO_2 , przy czym pierwszą masę przeznaczoną do zainstalowania w urządzeniu ciepłym od strony przestrzeni roboczej przygotowuje się z mieszanki zawierającej 45–100% wagowych Al_2O_3 oraz 0–55% wagowych SiO_2 , a każdą kolejną warstwę z mieszanki zawierającej Al_2O_3 w ilości mniejszej o 1–10% wagowych w stosunku do ilości w mieszance poprzedniej, a jednocześnie proporcjonalnie większej ilości SiO_2 , aż do ostatniej masy sporządzonej z mieszanki zawierającej 0–85% wagowych Al_2O_3 oraz 15–100% wagowych SiO_2 , 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.