



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210217

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 12 79
(21) PV 9463-79

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/14
C 04 B 35/82

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno 30 08 82

(75) ŠAUMAN ZDENĚK prof.dr.ing.DrSc., PŘÍDAL JOSEF ing, FRANC VLADIMÍR ing.,
Autor vynálezu
HOFFMANN OLDŘICH ing.CSc. a LEJSEK LUBOMÍR ing. BRNO

(54) Vysokoteplotní vápenato-křemičité prvky

Vynález se týká vysokoteplotních vápenato křemičitých prvků na bázi mikrokrystalického xenotlitu jako hlavní pojivové složky, připravovaných z vápna a křemičité složky, určených pro tepelně-izolační a konstrukčně izolační materiály do teploty cca 1 000 °C. Křemičitá složka sestává ze směsi úletu z vysokoteplotních metalurgických procesů výroby křemíku a jeho slitin s křemelinou.

Vynález se týká vysokoteplotních vápenatokřemičitých prvků na bázi vodnatých křemičitanů vápenatých, jejichž struktura je tvořena převážně mikrokrytalickým xonotlitem o složení $5 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a jež jsou určeny pro teploty použití přibližně do $1\,000^\circ\text{C}$.

Tepelně-izolační a konstrukčně-izolační materiály, připravované hydrotermálním zpracováním směsi vápenaté a křemičité složky a sestávající v podstatě z vodnatých křemičitanů vápenatých jsou známy. Obvykle obsahují tyto hmoty určitý podíl výztužných vláken, zejména anorganických, jako příkladně azbest a mohou obsahovat další přísady, jako bentonit, kaolin, alkálie a pod. Jakostní výrobky určitého chemického složení a s ustálenými fyzikálními vlastnostmi se vyznačují strukturou, tvořenou v podstatě mikrokrytalickými hydrosilikáty tobermoritem $5 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, xonotlitem $5 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anebo jejich směsami. Vyrábějí se v různých objemových hmotnostech vzhledem k požadované funkci, kterou mají plnit. Používají se při konstrukci tepelných agregátů, jako pecí, sušáren, reaktorů, pro izolaci průmyslových zařízení, ve slévárenství neželezných kovů, dále při stavbě lodí, ve stavebnictví a řadě dalších oborů. Jsou použitelné pro pracovní teploty 600°C až $1\,050^\circ\text{C}$. Tepelná odolnost a tím i mezní teploty, při nichž je možno výrobky používat, je určována především typem kalcium hydrosilikátu, tvořícího převážný podíl hmoty výsledného výrobku. Obsahují-li výrobky převážně tobermorit o složení $5 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, který je charakterizován poměrně značným obsahem vázané vody, podléhají při působení teplot nad cca 650°C značným změnám, vykazují nadměrné smršťování a tvorbu trhlinek. Naproti tomu xonotlit je kalciumhydrosilikát o složení $5 \text{ CaO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, jenž obsahuje v molekule přibližně pětkrát méně vody ve srovnání s tobermoritem. V důsledku podstatně menšího množství vody, vázané v mřížce xonotlitu, jakož i vláknité struktury vykazují výrobky na bázi xonotlitu vysokou objemovou stálost, nízké smrštění a odolávají poměrně dobře teplotám přibližně až kolem $1\,000^\circ\text{C}$. Z tohoto důvodu je pro teploty nad cca 650°C účelné používat vápenatokřemičité prvky, jejichž struktura je tvořena převážně mikrokrytalickým xonotlitem.

Selektivní příprava xonotlitu klade vyšší nároky především na křemičitou složku, použitou pro reakci s vápnem. Zatímco pro přípravu vápenato-křemičitých prvků tobermoritického typu je možno používat křemičité suroviny, nevyznačující se zvláštní čistotou a obsahující vedle krytalického anebo amorfního SiO_2 vyšší podíl jiných kysličníků, jako kysličníku hlinitého Al_2O_3 , kysličníku železitého Fe_2O_3 a pod., jako je tomu např. u přírodních diatomitů, je při přípravě prvků na bázi xonotlitu možno pozorovat, že některé křemičité suroviny a hlavně doprovodné příměsi, brání tvorbě xonotlitu jako konečného produktu hydrotermální reakce mezi vápenatou a křemičitou složkou. Obecně je pro vyloučení obtíží při přípravě prvků na bázi xonotlitu a dosažení hladkého průběhu technologického procesu třeba používat vysoce čistý křemičitý materiál, s výhodou materiál vykazující amorfni strukturu a obsahující nad 90 %, nejlépe nad 95 % SiO_2 a jen malý podíl kysličníků vícemocných kovů, zejména stopové nebo jen velmi malé množství Al_2O_3 . Účelné je dále používat vysoce disperzní materiál o velikosti částic nejlépe pod $50\,\mu\text{m}$.

Bylo navrženo použít jako křemičitou složku pro přípravu vysokoteplotních vápenato-

křemičitých tepelně-izolačních a konstrukčně-izolačních prvků na bázi mikrokrystallického xonotlitu jako hlavní pojivové složky úlet z vysokoteplotních metalurgických procesů výroby křemíku a jeho slitin, zejména z výroby krystalického křemíku. Úlet z výroby krystalického křemíku se vyznačuje vysokou čistotou (obsah SiO_2 95 až 97 %), nekrystallickou strukturou přítomného SiO_2 , výhodnou pro vznik xonotlitu, vysokou jemností (velikost primárních částic pod $1\text{ }\mu\text{m}$), nízkým obsahem Al_2O_3 a Fe_2O_3 (pod 1 %) a dalšími příznivými vlastnostmi pro uvedené použití. Vápenato-křemičité prvky, připravené za použití úletu z výroby krystalického křemíku jako křemičité složky se vyznačují velmi dobrými tepelně-technickými i fyzikálně-mechanickými vlastnostmi a jejich tepelná odolnost dosahuje $1\text{ }050\text{ }^\circ\text{C}$. Filtrovatelnost reakčních směsí s úletem při technologickém procesu používajícím předreagování při teplotách do $100\text{ }^\circ\text{C}$ a následující zpracování filtračním lisováním a autoklávováním je však poněkud nižší nežli při použití křemeliny anebo křemičitého písku. Zhoršená filtrovatelnost snižuje kapacitu výrobní linky a může vyvolávat technologické obtíže.

Výše uvedené nevýhody odstraňují vysokoteplotní vápenato-křemičité prvky na bázi mikrokrystallického xonotlitu jako hlavní pojivové složky, připravované z vápna a křemičité složky ve vzájemném poměru, odpovídajícím molárnímu poměru $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 0,8 : 1 až 1,3 : 1, nejlépe 0,95 : 1 až 1,1 : 1, obsahující případně vláknitou výztuž a další přísady, podle vynálezu, jehož podstata je v tom, že křemičitá složka sestává ze směsi úletu z vysokoteplotních metalurgických procesů výroby křemíku a jeho slitin s křemelinou, přičemž celkový obsah Al_2O_3 ve směsi úletu a křemeliny je pod 3,0 %, nejlépe pod 2,0 %.

Bylo zjištěno, že přísada čisté křemeliny, jen slabě znečištěné jílovými minerály k úletu z vysokoteplotních metalurgických procesů výroby křemíku a jeho slitin, zejména z výroby krystalického křemíku, v množství až do 50 hmot. %, vztaženo na veškerou křemičitou složku vstupující do reakce s vápnem, nemá zásadní vliv na tvorbu xonotlitu jako hlavní pojivové složky při následujícím hydrotermálním zpracování. Křemelina vyvolává sice již přibližně od 10 % přísady tvorbu 11 Å - tobermoritu, avšak ve velmi malém množství a přibližně až do 50 % přísady čisté křemeliny zůstává hlavním produktem hydrotermální reakce xonotlit, podmiňující vysokou tepelnou odolnost výrobku. Teprve tehdy, kdy přísadou křemeliny celkový obsah Al_2O_3 v křemičité složce dosáhne 2 až 3 hmot. %, se tvorba xonotlitu výrazně snižuje. V případě použití křemeliny, silněji znečištěné jílovými podíly je třeba množství její přísady příslušně snížit tak, aby celkový obsah Al_2O_3 , vnášený do reakčního systému směsnou křemičitou složkou nepřekročil uvedenou hranici 3 hmot. %, nejlépe pak 2 hmot. %.

S výhodou je možno při přípravě vysokoteplotních prvků dle vynálezu použít přísadu menšího množství výztužných anorganických vláken, jako azbestových, alkalivzdorných skleněných vláken, případně i vhodných organických vláken za účelem zlepšení zpracovatelnosti směsi i fyzikálně-mechanických vlastností konečných výrobků. Je účelné používat přísadu vláken v rozmezí 2 až 40, nejlépe 5 až 20 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost pevných složek. U vláken, jež mohou negativně ovlivňovat tvorbu xonotlitu, jako je tomu příkladně u azbestu, je účelné množství přísady podstatně omezit. Dále je možno s výhodou použít

přísadu jemně disperzního xonotlitu, anebo wollastonitu k výchozí suspenzi za účelem urychlení hydrotermální reakce.

Postupuje se příkladně tak, že se vysokoprocenní pálené vápno nejprve vyhasí za intenzivního míchání ve 3 až 4 násobném množství teplé vody, načež se po cca 30 minutách přidá za míchání k vodné suspenzi úletu z výroby krystalického křemíku, křemeliny a případně azbestových vláken. Azbest se předem rozvolní na některém vhodném zařízení, zajišťujícím vysoký stupeň separace jednotlivých vláken ze svazků. Množství vápna, úletu a odpovídající přísady křemeliny se volí tak, aby se dosáhl molární poměr CaO/SiO_2 ve výchozí suspenzi přibližně roven jedné. Výsledná směs se zředí vodou na potřebnou koncentraci vzhledem k dalšímu způsobu zpracování.

Pro výrobu prvků podle vynálezu metodou filtračního formování se tato výchozí suspenze nejprve vyhřívá za občasného míchání po dobu 1 až 3 hod. při teplotě cca 95°C ; po tomto předreagování se gelovitý produkt odvodní ve formovacím zařízení a lisuje na konečný tvar. Tvarované prvky se pak podrobí autoklávování. Proces autoklávování je třeba vést v souladu se známými zákonitostmi a pravidly, týkajícími se průběhu zvyšování a snižování tlaku; teplotu a tlak izotermní prodlevy, jakož i dobu výdrže při této teplotě je třeba přizpůsobit optimálním podmínkám pro tvorbu xonotlitu. Obecně je vhodné použít vyšší tlak, než při přípravě prvků na bázi tobermoritu, příkladně 10 až 16 atp po dobu 6 až 10 hod. Po autoklávování se výrobky vysuší a případně povrchově upravují.

Použití kombinované křemičité složky, obsahující vedle úletu z vysokoteplotních metalurgických procesů výroby křemíku a jeho slitin rovněž křemelinu v uvedeném rozmezí umožňuje zlepšit zpracovatelnost reakční směsi při technologii filtračního lisování s předreagováním, zejména zlepšit odvodňování a zvýšit produktivitu výrobního zařízení.

Příklady

Příklad 1

Byly připraveny směsi křemeliny a úletu z výroby krystalického křemíku v odstupňovaných poměrech. Tyto směsi byly míseny s vápnem tak, aby molární poměr CaO/SiO_2 byl vždy roven 1,0. Vodné suspenze těchto směsí byly vyhřívány 2,5 hod. při 95°C a potom autoklávovány 5 hod. při 203°C . V produktu byl rentgenometricky vyhodnocen obsah xonotlitu. Jako kontrolní byl připraven vzorek z čistého úletu z výroby krystalického křemíku a vápna. Pro přípravu směsi byla použita čistá křemelina upravovaná tříděním, s nízkým obsahem Al_2O_3 (I), křemelina neupravovaná s nízkým obsahem jílových podílů (II), filtrační křemelina tepelně upravovaná s vysokým obsahem Al_2O_3 (III) a křemelina neupravovaná s vysokým obsahem jílových minerálů. Složení úletu a použitých křemelin ve hmot. % je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1

	Úlet	křemelina			
		I.	II.	III.	IV.
SiO ₂	97,27	85,25	82,17	83,11	68,62
Al ₂ O ₃	0,51	3,37	5,85	12,63	18,33
Fe ₂ O ₃	0,10	3,89	1,78	1,34	2,07
TiO ₂	0,01	0,21	0,17	0,57	0,63
CaO	0,54	1,01	1,70	0,59	0,42
MgO	0,37	0,82	1,88	0,28	0,28
K ₂ O	0,40	0,17	0,32	0,03	0,83
Na ₂ O	0,06	0,21	0,29	0,85	0,14
ztráta žháním	0,68	5,20	5,46	0,35	8,64

Procentický obsah Al₂O₃ ve směsích s různým poměrem křemelin a úletu je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2

Poměr úlet/křemelina	Procentický obsah Al ₂ O ₃ při použití křemeliny			
	I.	II.	III.	IV.
90/10	0,79	1,03	1,71	2,28
80/20	1,07	1,57	2,93	4,07
70/30	1,36	2,11	4,14	
60/40	1,65	2,64		
50/50	1,94	3,18		
40/60	2,22	3,71		

Kontrolní vzorek z čistého úletu a vápna poskytl po hydrotermálním zpracování velmi čistý a dobře vyvinutý xonotlit. U směsí připravených postupnou náhradou úletu křemelinou I. a u směsí úletu s křemelinou II. bylo možno pozorovat přibližně od obsahu 10 % křemeliny (vztaheno na celkovou křemičitou složku), vznik malých množství 11 Å tobermoritu, přičemž intenzity difrakčních linií xonotlitu zůstávaly na úrovni kontrolního vzorku. U směsí s obsahem 20 až 40 % křemeliny I., jakož i směsí se stejným obsahem křemeliny II. docházelo k mírnému růstu tvorby 11 Å tobermoritu, provázenému jen mírným poklesem intenzit reflexí xonotlitu. U produktů připravených s použitím 50 % křemeliny II. docházelo však již k podstatnému poklesu obsahu xonotlitu a u směsí s obsahem 60 % křemeliny II. v produktu převládal 11 Å - tobermorit, případně jeho nedokonale krystalická forma. Obdobný pokles intenzit difrakčních linií xonotlitu byl zjištěn u směsí s obsahem 60 a více % křemeliny I.

U směsí úletu s křemelinou III. a křemelinou IV. docházelo při obsahu 10 % křemeliny k tvorbě malého množství 11 Å - tobermoritu, přičemž difrakční linie xonotlitu vykazovaly stupeň integrálních intenzit přibližně na téže úrovni, jako u kontrolního vzorku z čistého úletu. U vzorků s 20 % křemeliny III. a zejména IV. docházelo však již ke značnému potlačení tvorby xonotlitu; tobermoritická a xonotlitická fáze vznikaly přibližně v ekvivalentním poměru. Zvýšení obsahu křemelin III. a IV. ve výchozích směsích na 30 % vedlo

již jednoznačně k potlačení tvorby xonotlitu, který byl prokázán v produktech ve velmi nízkém obsahu; převládající složkou byl 11 Å tobermorit vedle malých množství nedokonale krystalického tobermoritu a fáze CSH_n .

Příklad 2

Byla připravena směs vápenaté a křemičité složky o složení, odpovídající molárnímu poměru CaO/SiO_2 1,0 a obsahující vedle úletu z výroby krystalického křemíku a vápna 5 % křemeliny s obsahem SiO_2 72,5 %, 10 % chryzotilového a 5 % amozitového azbestu, vztaženo na celkovou hmotnost pevných složek. Vodná suspenze této směsi byla vyhřívána 2,5 hod. při 95 °C; nato byla suspenze odvodněna a vylišována za odsávání na desky o rozměrech 0,5 x 1,0 m, tloušťky 2,5 cm. Desky byly autoklávovány 8 hod. při 203 °C. Střední objemová hmotnost výsledných desek po vysušení činila 314 kg/m³, pevnost v tahu za ohybu 2,13 MPa. Rentgenometrické vyhodnocení prokázalo, že z hlediska fázového složení jsou desky tvořeny velmi čistým xonotlitem. Hodnoty smrštění na základě dilatometrických křivek činily u vzorků, odebraných ve dvou navzájem kolmých směrech po vyhřátí na 1 000 °C 1,8 % a 2,0 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní vápenato-křemičité prvky na bázi mikrokrystalického xonotlitu jako hlavní pojivové složky, pozůstávající z vápna a křemičité složky ve vzájemném poměru, odpovídající molárnímu poměru $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 0,8 : 1 až 1,3 : 1, nejlépe 0,95 : 1 až 1,1 : 1, obsahující případně vláknitou výztuž a další přísady, vyznačující se tím, že obsahují jako křemičitou složku směs úletu z vysokoteplotních metalurgických procesů výroby křemíku a jeho slitin a křemeliny, přičemž celkový obsah Al_2O_3 ve směsi úletu a křemeliny je pod 3,0 %.
2. Vysokoteplotní vápenato-křemičité prvky podle bodu 1, vyznačující se tím, že křemičitá složka sestává z 99 až 85 hmot. % úletu a 1 až 15 hmot. % křemeliny, obsahující do 20 hmot. % Al_2O_3 .
3. Vysokoteplotní vápenato-křemičité prvky podle bodu 1, vyznačující se tím, že křemičitá složka sestává z 99 až 50 hmot. % úletu a 1 až 50 hmot. % křemeliny, obsahující do 6 hmot. % Al_2O_3 .