

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15821

(13) С1

(46) 2012.04.30

(51) МПК

C 04B 35/185 (2006.01)

C 04B 35/66 (2006.01)

(54) ОГНЕУПОРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МУЛЛИТОВЫЙ МАТЕРИАЛ

(21) Номер заявки: а 20101696

(22) 2010.11.25

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайловна; Подболотов Кирилл Борисович; Какошко Елена Станиславовна; Красовская Юлия Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2228918 С2, 2004.

SU 334205, 1972.

RU 2213073 С2, 2003.

SU 808469, 1981.

US 5843859 А, 1998.

CN 101671166 А, 2010.

ПОДБОЛОТОВ К.Б. и др. Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия III. Химия и технология неорганических веществ, 2009. - Вып. XVII. - С. 61-66.

(57)

Огнеупорный керамический муллитовый материал, содержащий муллит состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, полученный из шихтовой смеси, включающей глину и глинозем технический, отличающийся тем, что получен из шихтовой смеси, дополнительно содержащей алюминиевую пудру, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

глина	50,5-52,0
глинозем технический	43,0-47,0
алюминиевая пудра	2,5-5,0.

Изобретение относится к огнеупорным керамическим материалам, а именно к огнеупорным муллитовым материалам, соответствующим химической формуле $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, и могут быть использованы в различных отраслях промышленности (энергетическая, химическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая, машиностроительная и др.) для футеровки печных установок различного назначения и огнеприпаса для садки и транспортировки изделий в печи.

Известны и широко используются в различных областях промышленности алюмосиликатные, в том числе высокоглиноземистые, в частности муллитовые и муллитокорундовые огнеупорные материалы, полученные спеканием технического глинозема в сочетании с кремнеземистым сырьем (для синтеза муллита) [1]. Однако их физико-механические и теплофизические характеристики недостаточно высоки для работы во многих агрессивных высокотемпературных средах.

Известен огнеупорный муллитовый материал, который содержит 50-78 мас. % муллита состава $x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $y\text{SiO}_2$ с содержанием в нем x - 66-72 мас. % и y - 28-34 мас. %, полу-

ченный экзотермическим синтезом, протекающим в объеме отвержденного пористого материала, включающего диоксид кремния, алюминий, газообразователь - кристаллический кремний, предварительно активированный путем тонкого помола до размеров частиц менее 100 мкм, смешанный с жидким стеклом с $pH > 8$ [2].

К недостаткам известного материала относится очень низкая механическая прочность при сжатии и высокая стоимость шихты, содержащей большое количество металлического алюминия.

Кроме этого, с целью получения в целевом материале однородной структуры муллитового типа используется очень тонкий помол минерального сырья до размера частиц менее 100 мкм, что связано с дополнительными энергозатратами и усложнением технологического процесса с точки зрения его длительности. Если размер частиц более 100 мкм, то процесс вспучивания шликерной массы затягивается и не доходит до закипания воды, что в результате не позволяет получить отвержденную жесткую пористую структуру.

Известен огнеупорный муллитовый материал, соответствующий химической формуле $3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, полученный методом экзотермического синтеза (СВС-процесс). Муллитовый материал содержит в качестве диоксида кремния смесь немолотого кварцевого песка и кварца молотого пылевидного заводского изготовления, взятых в пропорции 40 : 60, при следующем соотношении компонентов, мас. %: немолотый кварцевый песок 22-26, кварц молотый пылевидный 33-39, алюминий 25-30, глина 6-8, оксид алюминия 4-7 [3].

Получаемый материал имеет следующие характеристики: плотность 1800-2000 кг/м³, прочность при сжатии 19,8-45 МПа. Рекомендуемая температура применения данного материала 1700-1800 °С.

Использование полидисперсной смеси песков в качестве диоксида кремния хоть и обеспечивает требуемую плотность, однородность структуры, но усложняет технологический процесс и повышает энергозатраты ввиду необходимости помола и рассева кварцевого песка. Кроме этого, кристаллический кремнезем (кварц), являющийся основой кварцевых песков, подвергается полиморфным превращениям с изменением объема, что значительно ухудшает термомеханические свойства материала.

Наиболее близким по составу и технической сущности к предлагаемому изобретению является муллитокорундовый огнеупор [4], изготовленный из массы, содержащей, мас. %: андалузит - 35,5-40,0, боксит - 47-48, глинозем - 9-11, огнеупорная глина - 4,0-5,5, ортофосфорная кислота - 3,5-5,0. Для получения огнеупора используют следующие материалы: андалузит марок Durandal D-59 фр. 0-1 мм (Al_2O_3 59,5 мас. %, SiO_2 38,0 мас. %) и Kerphalite KF 160 фр. менее 160 мкм (Al_2O_3 59,5 мас. %, SiO_2 38,0 мас. %), обожженный тонкоизмельченный глинозем марки ГЭФ (ГОСТ 30559), китайский обожженный боксит марки ROTA HD фракции 0-3 мм (Al_2O_3 88,5 мас. %, SiO_2 4,6 мас. %), тонкоизмельченная глина огнеупорная Часов-Ярского месторождения марки Ч-1 (ТУ 322-7-00190503-060), кислота ортофосфорная (ГОСТ 10678). Для получения формовочной массы указанные компоненты дозируют, смешивают всухую, затем добавляют кислоту ортофосфорную и воду для обеспечения влажности массы 3,0-4,0 % и снова смешивают в течение 3-4 минут. Из полученной массы на прессах формуют изделия, сушат и обжигают в туннельных печах при температуре 1420 °С.

Получают материал с остаточным изменением линейных размеров при нагреве 0,5-0,8 %, открытой пористостью 14-17,5 %, прочностью при сжатии 90-120 МПа. Температура деформации под нагрузкой 1450-1480 °С. Выход муллита 43-56 %.

К недостаткам известного материала относится использование малораспространенных сырьевых материалов при его получении, сравнительно высокая температура обжига, а также недостаточно высокая механическая прочность.

Задачей предлагаемого изобретения является создание огнеупорного керамического муллитового материала, обладающего высокими показателями механической прочности

ВУ 15821 С1 2012.04.30

при сжатии и при изгибе, средними значениями пористости с применением доступных и безопасных компонентов, а также снижение температуры его спекания.

Решение поставленной задачи достигается тем, что огнеупорный керамический муллитовый материал, содержащий муллит состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, полученный из шихтовой смеси, включающей глину и глинозем технический, отличается тем, что получен из шихтовой смеси, дополнительно содержащей алюминиевую пудру, при следующем соотношении компонентов, мас. %: глина 50,5-52,0; технический глинозем 43,0-47,0 и алюминиевая пудра 2,5-5,0.

Отличительной особенностью предлагаемого огнеупорного керамического муллитового материала является исключение из состава шихты для его получения андалузита, боксита и ортофосфорной кислоты и введение металлической добавки, повышающей реакционную способность шихтовой смеси, в качестве которой используется тонкодисперсный порошок алюминия (алюминиевая пудра) при вышеуказанном соотношении компонентов, что позволяет решить техническую задачу изобретения.

Исходные шихтовые смеси выбраны в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, точки составов которых лежат в области кристаллизации муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). В качестве исходных данных для расчета принималось 100 %-ное содержание муллита в керамическом черепке. Алюминиевая пудра вводится в состав исходных масс в количестве, обеспечивающем образование 5, 7,5 и 10 % Al_2O_3 в составе обожженного черепка в соответствии со стехиометрической схемой: $2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

В качестве сырьевых компонентов для получения заявляемого материала в двухкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ используется огнеупорная глина веселовского месторождения марки "Веско-Гранитик" (ТУ У 14.2-00282049-003-2007), технический глинозем марки ГНК (ГОСТ 30559) и алюминиевая пудра марки ПАП-2 (ГОСТ 5494).

Алюминиевая пудра ПАП-2 - это одна из двух марок пигментной алюминиевой пудры. Форма частиц алюминия в пудре напоминает пластинки, покрытые тонкой жировой и оксидной пленкой. Алюминиевая пудра ПАП-2 легко мажется, имеет серебристо-серый цвет и не содержит видимые глазом инородные примеси. Она получается в результате размолла в шаровой мельнице первичного алюминия. Основными особенностями алюминиевой пудры ПАП-2 является то, что она пыльная, очень маркая и малотоксичная. Алюминиевая пудра ПАП-2 имеет насыпную плотность около $150\text{-}300 \text{ кг/м}^3$, а также содержит активный алюминий в количестве 85-93 %. Лепестки пудры отличаются средней толщиной, примерно 0,25-0,50 мкм, и средним линейным размером - 20-30 мкм.

Для получения огнеупорного керамического муллитового материала готовится исходная шихта путем измельчения сырьевых компонентов до удельной поверхности $6000\text{-}7000 \text{ см}^2/\text{г}$ с остатком на сите № 0063 (2-3 %), перемешивания и увлажнения водой до влажности 8-10 %. Из полученной керамической массы методом полусухого прессования формируют изделия, сушат и обжигают при температурах $1200\text{-}1250 \text{ }^\circ\text{C}$ в электрической печи с экспонентой 3 и 2 ч соответственно. Вследствие наличия порошка алюминия в шихте в процессе обжига полуфабриката при температуре $670\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ возникают экзотермические реакции взаимодействия компонентов. Сочетание экзотермических процессов и традиционного обжига позволяет получать изделия с точными размерами и достаточно высокой степенью спекания.

Фазовый состав огнеупорного керамического муллитового материала представлен, в основном, муллитом ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), а также небольшим количеством корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Структура предлагаемого материала микрогетерогенная мелкозернистая с однородным распределением кристаллов. Кристаллическая фаза представлена образованиями призматической и овальной формы размерами от 0,1-0,3 до 1-3 мкм, которые сцементированы стекловидной фазой.

ВУ 15821 С1 2012.04.30

Ниже приведены конкретные примеры исходных шихтовых смесей, используемых в рамках предлагаемого изобретения для получения огнеупорного керамического муллитового материала.

Пример 1.

Огнеупорный керамический муллитовый материал, изготовленный путем смешения шихтовой смеси, содержащей глину 50,5 мас. %, технический глинозем 47,0 мас. % и алюминиевую пудру 2,5 мас. %.

Пример 2.

Огнеупорный керамический муллитовый материал, изготовленный путем смешения шихтовой смеси, содержащей глину 51,5 мас. %, технический глинозем 44,8 мас. % и алюминиевую пудру 3,7 мас. %.

Пример 3.

Огнеупорный керамический муллитовый материал, изготовленный путем смешения шихтовой смеси, содержащей глину 52,0 мас. %, технический глинозем 43,0 мас. % и алюминиевую пудру 5,0 мас. %.

Опытным путем установлено, что приведенные выше составы имеют близкие между собой физико-химические и эксплуатационные характеристики, не уступающие материалу прототипа. Ниже приведена сравнительная таблица характеристик огнеупорных материалов.

Составы шихтовых смесей и показатели основных свойств материалов

Наименование компонентов и свойств	Составы шихтовых смесей и показатели свойств материала			[4] прототип
	1	2	3	
1	2	3	4	5
Глина	50,5	51,5	52,0	4,0-5,5
Глинозем технический	47,0	44,8	43,0	9,0-11,0
Алюминий	2,5	3,7	5,0	-
Андалузит	-	-	-	35,5-40,0
Боксит	-	-	-	47,0-48,0
Ортофосфорная кислота	-	-	-	3,5-5,0
Температура спекания, °С	1200-1250	1200-1250	1200-1250	1420-1600
Усадка огневая, %	3,02	3,0	2,98	-
Водопоглощение, %	11,8	11,7	11,6	-
Пористость открытая, %	21,0	20,6	20,7	14,0-17,5
Плотность кажущаяся, кг/м ³	1,9	1,95	1,97	-
Температурный коэффициент линейного расширения (20-400 °С), $\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	4,15	4,16	4,16	-
Предел прочности при сжатии, МПа	139,2	184,4	184,7	90,0-120,0
Предел прочности при изгибе, МПа	34,6	52,0	52,2	22,0-30,0
Теплопроводность, Вт/мК	0,9	1,2	1,4	-

За пределами заявленных составов не достигается поставленная цель.

Предлагаемое изобретение позволяет экономить энергоресурсы за счет снижения температуры обжига, при сохранении высоких эксплуатационных характеристик конечного продукта - огнеупорного керамического муллитового материала. Повышенные термомеханические характеристики заявляемого материала обусловлены соотношением сырьевых

ВУ 15821 С1 2012.04.30

компонентов шихты, а также повышением ее реакционной способности за счет введения алюминиевой пудры.

Полученный огнеупорный керамический муллитовый материал может быть использован для изготовления огнеупорных футеровочных изделий, работающих в механически нагруженном слое футеровки во многих агрессивных высокотемпературных средах.

Источники информации:

1. Технология огнеупоров / Под ред. К.К. Стрелова. - М.: Металлургия, 1988. - С. 296-307.
2. RU 2182569, МПК С 04В 35/65, 35/185, 35/66, 2002.
3. RU 2228918, МПК С 04В 41/87, 35/65, 35/185, 2004.
4. RU 2321571, МПК С 04В 35/185, 35/101, 2006 (прототип).