



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123870** (13) **C2**  
(51) МПК**C04B 35/10** (2006.01)**C04B 35/105** (2006.01)**C04B 35/101** (2006.01)**C04B 35/66** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2018 09548</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Мартиненко Валерій Владленович (UA),</b> <b>Примаченко Володимир Васильович (UA),</b> <b>Шулик Ірина Германівна (UA),</b> <b>Гальченко Тетяна Георгіївна (UA),</b> <b>Процак Олена Борисівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>21.09.2018</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО</b> <b>"УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ</b> <b>ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А.С.</b> <b>БЕРЕЖНОГО",</b> вул. Гуданова, 18, м. Харків, 61024 (UA)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>17.06.2021</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 98854 C2, 25.06.2012 UA 86452 C2, 27.04.2009 UA 88529 C2, 26.10.2009 UA 46113 C2, 15.05.2002 SU 779353 A1, 15.11.1980 EP 0311553 B1, 16.06.1993 US 4544643 A, 01.10.1985 Мартыненко В. В. Исследование влияния вида и количества добавки оксида хрома на свойства корундохромоксидцирконийсиликатных огнеупоров / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Ю. Е. Мишнева, К. И. Кущенко, Ю. А. Крахмаль // Сборник научных работ ПАТ "УкрНДІвогнетривів ім. А. С. Бережного". - 2017. - № 117. - С. 24-32.
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.03.2020, Бюл.№ 6</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>16.06.2021, Бюл.№ 24</b>	

**(54) ШИХТА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КОРУНДОВИХ ВОГНЕТРИВКИХ ВИРОБІВ****(57) Реферат:**

Винахід належить до промисловості вогнетривких матеріалів і може бути використаний у виробництві корундових виробів, які застосовуються для футерування високотемпературних агрегатів з температурою служби до 1850 °С. Шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів містить корунд фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при їх співвідношенні від 0,9:1,0:0,6:0,8 до 1,0:0,9:0,3:0,6 - 61,0-69,0 мас. %, тонкомелений  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фракції менше ніж 0,06 мм - 12,5-16,5 мас. %, активний глинозем з вмістом  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менше ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5 м<sup>2</sup>/г - 7,0-8,0 мас. %, комбіновану добавку оксиду хрому з масовою часткою Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду

UA 123870 C2

цирконію з масовою часткою  $ZrO_2$  не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм при співвідношенні цих оксидів від 0,8:0,3 до 1,0:0,2 - 11,5-14,5 мас. %, технічний лігносульфонат (понад 100 % на суху речовину) - 1,0-1,5 мас. %. Винахід забезпечує одержання щільних, міцних і термостійких корундових вогнетривких виробів.

Винахід належить до промисловості вогнетривких матеріалів і може бути використаний у виробництві корундових виробів, які застосовуються для футерування високотемпературних агрегатів з температурою служби до 1850 °С, наприклад, реакторів виробництва технічного вуглецю, в яких швидкість газових потоків досягає ~400-450 м/сек. і щільність та міцність вогнетривів, які в кінцевому результаті визначають ерозійну зносостійкість останніх, а також термін служби футерівки в тепловому агрегаті, мають дуже важливе значення. Крім того, ці вогнетривкі вироби повинні характеризуватися високою термічною стійкістю, підвищення якої забезпечить подовження строку служби вогнетривких виробів в футерівці і дозволить здійснювати технологічні процеси в теплових агрегатах при більш високих температурах тобто інтенсифікувати їх, що забезпечить підвищення ефективності споживання використовуваної вуглеводневої сировини за рахунок більш повного її термічного розкладання та в кінцевому результаті призведе до збільшення виходу виробляемого технічного вуглецю і об'ємів його виробництва.

Відомий склад шихти для виготовлення корундових вогнетривів, який включає: 45 мас. % зерен корунду фракції 3-0,5 мм або 2-0,5 мм, 10 мас. % зерен корунду фракції 0,5-0,06 мм та 45 % тонкомеленої зв'язуючої складової фракції менше 0,06 мм. Як останню використовують тонкомелений корундовий шамот того ж складу, що зерниста складова шихти, або тонкомелений глинозем (И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева, И.Г. Орлова. Корундовые огнеупоры и керамика. Москва: Металлургия, 1981, с. 64-65). Недоліком цього складу шихти є те, що вогнетривкі вироби, виготовлені з нього, характеризуються недостатньо високими значеннями щільності, міцності при стисненні і термічної стійкості.

Найбільш близьким до даного винаходу по технічній суті і результату, що досягається, є шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів, яка включає, мас. %: корунд фракції 3-1 мм 18-42, фракції 1-0,5 мм 9-29, менше 0,5 мм 7-23, тонкомелений  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фракції менше 0,06 мм з вмістом 75-80 % фракції менше 0,01 мм 29,95-41,75; тимчасове зв'язуюче - етил або метилсилікат натрію 0,05-0,5 (пат. України № 12173, МПК C04B 35/10, 1992 р.).

В даному технічному рішенні хоча і створюється можливість виготовлення достатньо щільних (з уявною щільністю 3,06-3,09 г/см<sup>3</sup>) та міцних (з межею міцності при стисненні 124 Н/мм<sup>2</sup>) корундових виробів з достатньо високою термічною стійкістю (3 теплосміни в режимі 1300 °С - вода), проте значення щільності, межі міцності при стисненні та термічної стійкості є недостатньо високі.

В основу винаходу поставлена задача створення шихти для виготовлення корундових вогнетривких виробів, в якому застосування корунду фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при певному співвідношенні цих фракцій та додаткове введення активного глинозему з вмістом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не менше ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5 м<sup>2</sup>/г, комбінованої добавки оксиду хрому з масовою часткою  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду цирконію з масовою часткою  $\text{ZrO}_2$  не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм при певному співвідношенні цих оксидів, використання як тимчасової зв'язки технічного лігносульфонату при певному масовому співвідношенні всіх вищезазначених компонентів шихти забезпечує підвищення щільності, міцності при стисненні, а також термічної стійкості, що, в свою чергу, приводить до виключення розтріскування футерівки в процесі служби, а отже підвищує строк її служби і, як наслідок, термін експлуатації високотемпературного агрегату, особливо таких, які працюють в умовах одночасного агресивного впливу високої температури (~1800-1850 °С) відновлюваного газового середовища, швидкісного ( $v \sim 450$  м/сек.) газового потоку та крапель розпорошеної вуглеводневої сировини і забезпечує економію матеріальних ресурсів.

Поставлена задача вирішується тим, що:

шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів, що включає корунд фракцій 3-1, 2-1, 1-0,5 і менше 0,5 мм, тонкомелений  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фракції менше ніж 0,06 мм та тимчасову зв'язку, яка відрізняється тим, що співвідношення в корунді фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5 та менше 0,5 мм складає від 0,9:1,0:0,6:0,8 до 1,0:0,9:0,3:0,6, як тимчасову зв'язку шихта містить технічний лігносульфонат та додатково містить активний глинозем з вмістом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не менше ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5 м<sup>2</sup>/г та комбіновану добавку оксиду хрому з масовою часткою  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду цирконію з масовою часткою  $\text{ZrO}_2$  не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм, при співвідношенні цих оксидів від 0,8:0,3 до 1,0:0,2, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

корунд фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5,  
менше 0,5 мм при 61,0-69,0  
співвідношенні цих фракцій

від 0,9:1,0:0,6:0,8 до  
1,0:0,9:0,3:0,6  
тонкомелений  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  12,5-16,5  
фракції менше ніж 0,06 мм  
активний глинозем з вмістом  
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не менше ніж 99 % і 7,0-8,0  
питомою поверхнею часток  
4-5 м<sup>2</sup>/г  
комбінована добавка оксиду  
хрому з масовою часткою  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менше ніж 99 % і  
переважним розміром часток  
менше 2 мкм і діоксиду  
цирконію з масовою часткою 11,5-14,5  
ZrO<sub>2</sub> не менше ніж 98 % і  
переважним розміром часток  
менше 4 мкм, при  
співвідношенні цих оксидів  
від 0,8:0,3 до 1,0:0,2  
технічний лігносульфонат  
(понад 100 % на суху 1,0-1,5.  
речовину)

Особливістю запропонованої шихти для виготовлення корундових вогнетривких виробів є те, що використання корунду фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при їх співвідношенні від 0,9:1,0:0,6:0,8 до 1,0:0,9:0,3:0,6, як тимчасової зв'язки технічного лігносульфонату та додаткове введення активного глинозему з вмістом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не менше, ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5 м<sup>2</sup>/г та комбінованої добавки оксиду хрому з масовою часткою Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду цирконію з масовою часткою ZrO<sub>2</sub> не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм при співвідношенні цих оксидів від 0,8:0,3 до 1,0:0,2 при заявленому співвідношенні компонентів шихти для виготовлення корундових вогнетривких виробів забезпечує збільшення їх щільності і міцності при стисненні, які обумовлені досягненням оптимального упакування часток внаслідок чого досягається висока однорідність структури вогнетривів. Висока термічна стійкість корундових вогнетривких виробів, виготовлених із шихти заявлюваного складу, обумовлена формуванням структури, яка утворюється (внаслідок наявності особливо в тонкодисперсній частині вогнетривів, що найбільш вразлива в процесі служби, декількох кристалічних фаз: корунд, твердий розчин оксиду хрому в корунді, моноклінна фаза діоксиду цирконію з різними коефіцієнтами термічного розширення) і є стійкою до термічних ударів. При цьому внаслідок спікання вогнетривів під впливом високої температури в них формуються достатньо міцні зв'язки тонкодисперсної частини з зернистим заповнювачем і утворюється достатньо щільна дрібнокристалічна і дрібнопориста структура. Дрібні пори (максимальний розмір ~100 мкм, переважний - ~30-70 мкм) зосереджені в основному в тонкодисперсній частині вогнетривів і досить рівномірно розташовані в ній. Крім того, додаткове введення комбінованої добавки більш тугоплавких оксидів - оксиду хрому і діоксиду цирконію, які мають відповідно температуру плавлення 2300 °C і 2650 °C (згідно з даними технічної літератури: Диаграммы состояния силикатных систем. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцев Н.Н. Москва-Ленинград: изд-во "Наука", 1965, с. 188-189), в менш тугоплавку систему оксиду алюмінію з температурою плавлення 2050 °C, забезпечує підвищення тугоплавкості оксидної системи і її стійкості до утворення тріщин. В результаті досягається підвищення температури служби футерівки теплового агрегату, терміну його експлуатації та економія матеріальних ресурсів.

Таблиця

Склад шихти для виготовлення корундових вогнетривких виробів та їх властивості

Найменування компонентів, показники властивостей	Приклади					
	№ 1 прототип	№ 2 оптималь- ний	№ 3 пропоно- ваний	№ 4 пропоно- ваний	№ 5 поза меж- ний	№ 6 поза меж- ний
1	2	3	4	5	6	7
Склад шихти: 1. Корунд фракцій, мм: 3-1 1-0,5 менше 0,5 мм корунд фракцій, мм: 3-2,2-1, 1-0,5, менше 0,5 при їх співвідношенні	18 29 23  - -	- - -  65,0 0,95:0,95: 0,45:0,7	- - -  61,0 1,0:0,9: 0,3:0,6	- - -  69,0 0,9:1,0: 0,6:0,8	- - -  59,0 0,8:0,8: 0,5:0,7	- - -  72,0 1,1:1,1: 0,4:0,8
2. Тонкомелений $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ фракції менше ніж 0,06 мм активний глинозем з вмістом $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ не менше ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5 м <sup>2</sup> /г комбінована добавка оксиду хрому з масовою часткою $\text{Cr}_2\text{O}_3$ не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду цирконію з масовою часткою $\text{ZrO}_2$ не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм при співвідношенні цих оксидів	28,95  -  -  -	14,5  7,5  13,0  0,6:0,6 0,9:0,25	16,5  8,0  14,5  0,4:0,8 0,8:0,3	12,5  7,0  11,5  0,2:1 1,0:0,2	17,5  9,0  15,5  0,1:1,1 0,7:0,4	11,5  6,0  10,5  0,9:1,2 1,1:0,1
3. Тимчасова зв'язка: етилсиліконат натрію технічний лігносульфонат (понад 100 % на суху речовину)	0,05 -	- 1,25	- 1,0	- 1,5	- 0,8	- 1,7
Показники властивостей зразків корундових вогнетривких виробів після випалу: 1) уявна щільність, г/см <sup>3</sup> 2) межа міцності при стисненні, Н/мм 3) термічна стійкість, теплостійк., 1300 °С - повітря	3,08 124,1 3	3,14 175 5	3,13 170 5	3,14 173 5	3,09 132 4	3,11 141 4

В лабораторії АТ "УкрНДІВ імені А.С. Бережного" були виготовлені зразки корундових вогнетривких виробів за запропонованим технічним рішенням, що заявляється, з поза межними значеннями та прототипом за традиційною технологією, яка прийнята у вогнетривкій промисловості при виготовленні зернистих вогнетривких виробів.

Запропонований винахід ілюструється прикладами, які приведені в таблиці.

Аналіз даних, які приведені в таблиці, свідчить про те, що корундові вогнетривкі вироби, які виготовлені із шихти запропонованого складу, в порівнянні з прототипом, характеризуються на 2 % (відн.) більшою уявною щільністю, в ~1,4 разу більшою межею міцності при стисненні та в ~1,7 разу більшою термічною стійкістю.

Заявлене технічне рішення намічене до впровадження у 2019 році на дослідному виробництві АТ "УкрНДІВ імені А.С. Бережного".

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Шихта для виготовлення корундових вогнетривких виробів, що включає корунд фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5 і менше 0,5 мм, тонкомелений  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фракції менше ніж 0,06 мм та тимчасову зв'язку, яка **відрізняється** тим, що співвідношення в корунді фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5 та менше 0,5 мм складає від 0,9:1,0:0,6:0,8 до 1,0:0,9:0,3:0,6, як тимчасову зв'язку шихта містить технічний лігносульфонат та додатково містить активний глинозем з вмістом  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менше ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5  $\text{м}^2/\text{г}$  та комбіновану добавку оксиду хрому з масовою часткою
- 10  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду цирконію з масовою часткою  $\text{ZrO}_2$  не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм, при співвідношенні цих оксидів від 0,8:0,3 до 1,0:0,2, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:
- |  |           |
|--|-----------|
| корунд фракцій 3-2, 2-1, 1-0,5, менше 0,5 мм, при співвідношенні цих фракцій від 0,9:1,0:0,6:0,8 до 1,0:0,9:0,3:0,6  | 61,0-69,0 |
| тонкомелений $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ фракції менше ніж 0,06 мм  | 12,5-16,5 |
| активний глинозем з вмістом $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ не менше ніж 98 % і питомою поверхнею часток 4-5 $\text{м}^2/\text{г}$  | 7,0-8,0   |
| комбінована добавка оксиду хрому з масовою часткою $\text{Cr}_2\text{O}_3$ не менше ніж 99 % і переважним розміром часток менше 2 мкм і діоксиду цирконію з масовою часткою $\text{ZrO}_2$ не менше ніж 98 % і переважним розміром часток менше 4 мкм, при співвідношенні цих оксидів від 0,8:0,3 до 1:0,2 | 11,5-14,5 |
| технічний лігносульфонат (понад 100 % на суху речовину)  | 1,0-1,5.  |

15