

Винахід належить до промисловості вогнетривких матеріалів і може бути використаний у виробництві високовогнетривких бетонів, які застосовуються для виконання робочого шару футерівки високотемпературних агрегатів, наприклад, реакторів виробництва технічного вуглецю з температурою служби до 1850 °C.

В процесі служби футерівка цих реакторів одночасно піддається агресивному впливу високої температури (до 1850 °C), швидкісних газових потоків ($V \sim 450$ м/сек), крапель розпорошеної вуглеводневої сировини, часток технічного вуглецю (кінцевий продукт, який утворюється внаслідок термічного розкладання вуглеводневої сировини), парів води (що застосовують для осаджування часток технічного вуглецю). Тому вогнетривкі матеріали, із яких виконують футерівку цих високотемпературних агрегатів, поряд з високою хімічною стійкістю (особливо у відновлюваних середовищах) повинні характеризуватися високими уявною щільністю і термічною стійкістю при збереженні високої міцності під час стискання. Ці властивості мають дуже важливе значення тому, що підвищення вказаних характеристик вогнетриву забезпечить збереження цілісності футерівки і як наслідок підвищення її стійкості в службі, що в кінцевому результаті призведе до подовження терміну експлуатації високотемпературного агрегату, тобто підвищить ефективність його роботи.

Відомий склад шихти для виготовлення вогнетривів, який включає, мас. %: зернистий електрокорунд 61,0-78,0, оксид хрому 1,0-5,0, тонко дисперсний глиноземовмісний компонент 5,0-19,0 і гідралічне в'язуче 11,0-16,0 (АС № 1209664, кл. C04B 35/10, 1986 р.). Недоліком цього складу шихти є те, що вогнетривкі вироби, які вироблені з нього, характеризуються недостатньо високими значеннями уявної щільності і термічної стійкості.

Найбільш близькою до даного винаходу по технічній сутності і результату, що досягається, є шихта для виготовлення високовогнетривкого бетону, яка включає: мас. %: 64,0-76,0 зернистого електрокорунду з масовою часткою $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99 % з максимальним розміром зерен 5 мм фракцій 5-3, 3-2, 2-1, 1-0,5, 0,5-0,1 мм при їх співвідношенні від 0,8:0,8:0,5:0,5:0,7 до 1:1:0,6:0,6:0,8, 5,0-8,0 оксиду хрому, 7,5-23,0 суміші глиноземів з масовою часткою Al_2O_3 не менше 85 % при вмісті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в межах 85-90 % і розміром часток 3-6 мкм та з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 % і питомою поверхнею 4,0-5,5 м²/г в співвідношенні від 0,8:0,2 до 1:0,4, 5,0-7,5 високоглиноземистого цементу з масовою часткою Al_2O_3 не менше 72 % і питомою поверхнею 7500-8000 см²/г, 1,0-3,0 диспергуючої добавки (на основі оксиду алюмінію з масовою часткою Al_2O_3 не менше 80 % при вмісті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 99 % і об'ємною щільністю 1000 г/л (Патент України № 88218, МПК C04B 35/101, C04B 35/66, C04B 35/105, 2009 р.). В даному технічному рішенні хоча і створюється можливість виготовлення вогнетривкого бетону з низькими значеннями коефіцієнтів газопроникності та проникності структури при збереженні високих показників міцності під час стискання (155 Н/мм²) і вогнетривкості (2050 °C), проте значення уявної щільності та термічної стійкості є недостатньо високими.

В основу винаходу поставлена задача створення шихти для виготовлення високовогнетривкого бетону, в якому застосування зернистого корунду з максимальним розміром зерен 5 мм фракцій 5-3, 3-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при певному співвідношенні цих фракцій, тонко дисперсного глиноземовмісного компонента із корунду з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 97 об. % і розміром часток менш ніж 10 мкм не менше 80 об. %, оксиду хрому з масовою часткою Cr_2O_3 не менше 98 об. % і розміром часток 4-10 мкм не менше 90 об. % і додатковим введенням добавки цирконового концентрату з розміром часток менш, ніж 4 мкм, не менше 75 об. % при певному співвідношенні цих компонентів та додаткове введення добавки активного глинозему з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 об. % при вмісті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 98 об. % з питомою поверхнею 4,8-5,2 м²/г при певному масовому співвідношенні всіх вищезазначених компонентів шихти забезпечує підвищення уявної щільності і термічної стійкості при збереженні високих значень межі міцності під час стискання, що в свою чергу, приведе до підвищення ерозійної та корозійної зносостійкості футерівки із високовогнетривкого бетону, виключення її розтріскування в процесі служби, а отже забезпечить економію матеріальних ресурсів у споживача.

Поставлена задача вирішується тим, що:

Шихта для виготовлення високовогнетривкого бетону, що включає зернистий електрокорунд, тонкодисперсний глиноземовмісний компонент, оксид хрому, високоглиноземний цемент і диспергуючу добавку, яка відрізняється тим, що як зернистий електрокорунд вона містить зернистий електрокорунд фракцій 5-3, 3-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при їх співвідношенні від 0,5:0,9:0,2:0,4 до 0,7:1:0,4:0,6, як тонко дисперсний глиноземовмісний компонент вона містить корунд з вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 97 об. % і розміром часток менш ніж 10 мкм не менше 80 об. %, оксид хрому вона містить з масовою часткою Cr_2O_3 не менше 98 % і розміром часток 4-10 мкм не менше 90 об. % з добавкою цирконового концентрату з розміром часток менш ніж 4 мкм не менше 75 об. % при їх співвідношенні 3:1, та додатково містить добавку активного глинозему з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 % при вмісті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менше 98 об. % з питомою поверхнею часток 4,8-5,2 м²/г при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

зернистий електрокорунд 63,5-76,5

фракцій 5-3, 3-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при їх співвідношенні від 0,5:0,9:0,2:0,4 до 0,7:1:0,4:0,6 тонко дисперсний глиноземовмісний компонент - корунд з вмістом α - Al_2O_3 не менше 97 об. % і розміром часток менш ніж 10 мкм не менше 80 об. %	3,5-18,0
оксид хрому з масовою часткою Cr_2O_3 не менше 98 % і розміром часток 4-10 мкм не менше 90 об. % з добавкою цирконового концентрату з розміром часток менш ніж 4 мкм не менше 75 об. % при їх співвідношенні 3:1 добавка активного глинозему з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 % при вмісті α - Al_2O_3 не менше 98 об. % з питомою поверхнею часток 4,8-5,2 м /г	3,0-12,0
високоглиноземний цемент диспергуюча добавка (понад 100 % відносно основного складу компонентів)	3,0-8,0
	5,0-7,5
	0,2-0,3.

Особливістю запропонованої шихти для виготовлення високовогнетривкого бетону є те, що як зернистий електрокорунд з максимальним розміром зерен 5 мм використовується зернистий корунд фракцій 5-3, 3-1, 1-0,5, менше 0,5 мм при їх співвідношенні від 0,5:0,9:0,2:0,4 до 0,7:1:0,4:0,6, як тонкодисперсний глиноземовмісний компонент використовується корунд з вмістом α - Al_2O_3 не менше 97 об. % і розміром часток менш ніж 10 мкм не менше 80 об. %, оксид хрому використовується з масовою часткою Cr_2O_3 не менше 98 % і розміром часток 4-10 мкм не менше 90 об. % з добавкою цирконового концентрату з розміром часток менш ніж 4 мкм не менше 75 об. % при їх співвідношенні 3:1 та додатково вводиться добавка активного глинозему з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 % при вмісті α - Al_2O_3 не менше 98 об. % з питомою поверхнею 4,8-5,2 м²/г при заявленому співвідношенні компонентів шихти забезпечує збільшення показників уявної щільності і термічної стійкості при збереженні високої міцності під час стискання бетону (особливо невивпаленого). Це підвищення вищевказаних властивостей обумовлено формуванням щільної структури бетону (як невивпаленого, так і після високотемпературного випалу) внаслідок оптимального упакування дрібних часток тонкодисперсної частини між зернами корундового заповнювача, в результаті чого досягається висока однорідність структури бетону і утворення міцних зв'язків тонкодисперсної частини з зернистим заповнювачем. Висока термічна стійкість бетону, виготовленого із шихти заявляемого складу, обумовлена формуванням багатофазної (корунд, твердий розчин оксиду хрому в корунді, твердий розчин оксиду хрому в гексаалюмінаті кальцію, моноклінна фаза діоксиду цирконію, які мають різні коефіцієнти термічного розширення) дрібнокристалічної структури, яка є стійкою до утворення тріщин, а отже стійкою до термічних ударів. Крім того, додаткове введення до складу шихти на основі корунду більш тугоплавких оксидів - оксиду хрому і діоксиду цирконію, які мають відповідно температуру плавлення 2300 °C і 2650 °C (згідно з даними технічної літератури: Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной - Киев: Изд-во "Наукова думка", 1970. - 542 с.), в менш тугоплавку систему оксиду алюмінію з температурою плавлення 2050 °C, забезпечує підвищення тугоплавкості оксидної системи і її стійкості до утворення тріщин, а також дозволить підвищити температуру технологічного процесу. Додаткове введення до складу шихти для виготовлення бетону активного глинозему з питомою поверхнею 4,8-5,2 м²/г покращує текучість низькоцементної крупнозернистої бетонної маси при одночасному зменшенні води в ній до ~4 % та забезпечує легкоукладаність її в форму, підвищує активність до спікання, тим самим, сприяючи підвищенню уявної щільності як невивпаленого, так і випаленого в процесі служби бетону. В наслідок цього забезпечується висока механічна та ударна міцність, висока хімічна і корозійна стійкість, а отже більш тривалий термін служби вогнетриву. Крім

того, створюється можливість підвищити температуру експлуатації реактора, тобто забезпечити можливість інтенсифікувати технологічний процес і збільшити обсяги виробництва кінцевого продукту - технічного вуглецю за рахунок більш повного термічного розкладання вуглеводневої сировини і тим самим підвищити ефективність її використання.

Таблиця

Склад вогнетривких бетонних сумішей і властивості бетонів з них

Найменування компонентів шихти, показники властивостей	Приклади					
	№ 1 прототип	№ 2 оптимальний	№ 3 пропонований	№ 4 пропонований	№ 5 поза межний	№ 6 поза межний
1	2	3	4	5	6	7
Склад шихти: 1. Зернистий заповнювач: - зернистий електрокорунд з максимальним розміром зерен 5 мм з масовою часткою α - Al_2O_3 не менше 99 % фракцій 5-3, 3-2, 2-1, 1-0, 5, 0, 5-0, 1 мм при їх співвідношенні від 0,8:0,8:0,5:0,5:0,7 до 1:1:0,6:0,6:0,8 - зернистий корунд з максимальним розміром зерен 5 мм фракцій 5-3, 3-1, 1-0, 5, менше 0,5 мм при їх співвідношенні	70,00 -	- 70,0 0,6:0,9: 0,3:0,5	- 63,5 0,5:0,9 0,2:0,4	- 76,5 0,7:1: 0,4:0,6	- 61,5 0,4:1,1: 0,2:0,3	- 78,0 0,8:0,8: 0,5:0,7
2. Тонкодисперсний глиноземовмісний компонент: - суміш глиноземів з масовою часткою Al_2O_3 не менше 85 % при вмісті α - Al_2O_3 в межах 85-90 об. % і розміром часток 3-6 мкм та з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 % і питомою поверхнею 4,0-5,5 м ² /г в співвідношенні від 0,8:0,2 до 1:0,4 - корунд з вмістом α - Al_2O_3 не менше 97 об. % і розміром часток менш ніж 10 мкм не менше 80 об. %	15,25 0,9:0,3 -	- - 10,75	- - 18,0	- - 3,5	- - 20,0	- - 2,0
3. - Оксид хрому - оксид хрому з масовою часткою Cr_2O_3 не менше 98 % і розміром часток 4-	6,5 -	- 7,5	- 3,0	- 12,0	- 1,0	- 14,0

10 мкм не менше 90 об. % з добавкою цирконового концентрату з розміром часток менш ніж 4 мкм не менше 75 об. % при їх співвідношенні 3:1						
4. Добавка активного глинозему з масовою часткою Al_2O_3 не менше 99 % при вмісті $\alpha-Al_2O_3$ не менше 98 % з питомою поверхнею 4,8-5,2 м²/г	-	5,5	8,0	3,0	9,0	2,0
5. Високоглиноземний цемент	6,25	6,25	7,5	5,0	8,5	4,0
6. Диспергуюча добавка (понад 100 % відносно основного складу компонентів): - SILIBIT FB 17 (фірми "Zschimmer & Schwars", Німеччина) на основі оксиду алюмінію з масовою часткою Al_2O_3 не менше 80 % при вмісті Al_2O_3 не менше 99 % і об'ємною щільністю 1000 г/л - на основі поліетиленгліколю	2,0 -	- 0,25	- 0,2	- 0,3	- 0,1	- 0,4
Властивості зразків бетону: 1. Уявна щільність, г/см³: - невипалених зразків бетону після твердіння в вологих умовах протягом 7 діб і висушених за температури 110 °C/ 2 години - випалених за температури 1580 °C зразків бетону 2. Межа міцності під час стискання, Н/мм²: - невипалених зразків бетону після твердіння в вологих умовах протягом 7 діб і висушених за температури 110 °C/	3,03 3,01 79 132 14	3,09 3,07 93 143 20	3,07 3,05 89 138 20	3,08 3,06 90 140 20	3,05 3,03 83 132 18	3,06 3,04 86 134 17

2 години - випалених за температури 1580 °C зразків бетону 3. Термічна стійкість, теплозмін, 1300 °C - вода						
---	--	--	--	--	--	--

В лабораторії АТ "УкрНДІВ імені А.С. Бережного" були виготовлені зразки високовогнетривкого бетону за запропонованим технічним рішенням, що заявляється, з позамежними значеннями та прототипом за традиційною технологією, яка прийнята у вогнетривкій промисловості при виготовленні зернистих вогнетривів.

Запропонований винахід ілюструється прикладами, які наведені в таблиці.

Аналіз даних, які приведені в таблиці, свідчить про те, що зразки високовогнетривкого бетону, які виготовлені із шихти запропонованого складу, в порівнянні з прототипом характеризуються більшими на ~1,7-2,0 відн. % уявною щільністю та на ~43 відн. % термічною стійкістю при збереженні високих показників межі міцності під час стискання.

Заявлене технічне рішення намічене до впровадження у 2024 році на дослідному виробництві АТ "УкрНДІВ імені А.С. Бережного".