

Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(11) **LT 6889 B**

(51) Int. Cl. (2022.01):

C04B 28/00
C04B 14/00
C04B 35/00

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2020 019**
(22) Paraiškos padavimo data: **2020-05-26**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2021-12-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2022-02-10**

(73) Patento savininkas:
Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Jurgita MALAIŠKIENĖ, LT
Valentin ANTONOVIČ, LT
Renata BORIS, LT
Rimvydas STONYS, LT
Viktor KIZINIEVIČ, LT
Povilas ZDANEVIČIUS, LT

LT 6889 B

(54) Pavadinimas:

Pagerintų mechaninių savybių ir padidinto atsparumo šarminei korozijai ugniai atsparaus įprastinio šamotbetonio sudėtis

(57) Referatas:

Išradimas pritaikytas ugniai atsparaus šamotbetonio, skirto šiluminių įrenginių išklojoms įrengti ar renovuoti, gamybai. Išradimo tikslas parinkti ugniai atsparaus šamotbetonio sudėtį, kurią naudojant ženkliai pagerėtų įprastinio (aliuminatinio cemento kiekis >15 %) ugniai atsparaus šamotbetonio atsparumas šarminei korozijai ir mechaninės charakteristikos aukštoje temperatūroje. Parinkta ugniai atsparaus šamotbetonio sudėtis: aliuminatinis cementas ($Al_2O_3 \geq 40\%$), silicio dioksido mikrodulkės, maltas šamotas ($Al_2O_3 \sim 35\%$), šamoto užpildas ($Al_2O_3 \sim 35\%$), maltas kvarcinis smėlis, deflokuliantai bei papildoma impregnavimo medžiaga silicio dioksido zolis. Naujo šamotbetonio, išdegt 1100 °C temperatūroje savybės: gniuždymo stipris ≥ 80 MPa, Jungo modulis 29 GPa, atsparumas terminiams ciklams 19, o atsparumas šarminės korozijos ciklams ≥ 20 ciklų.

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas priklauso ugniai atsparaus šamotbetonio gamybai ir gali būti pritaikytas šiluminių įrenginių išklojoms įrengti arba renovuoti. Šis ugniai atsparus šamotbetonis pasižymi didesniu atsparumu šarminei korozijai, yra didesnio gniuždymo stiprio ir ilgalaikiškumo, palyginus su įprastiniais ugniai atspariais šamotbetoniais.

TECHNIKOS LYGIS

Dėl šiluminių įrenginių naudojimo ekstremaliomis sąlygomis (aukšta temperatūra, agresyvi cheminė aplinka, temperatūros pokyčiai, dujų ir kietųjų dalelių srauto poveikis, mechaninis poveikis) įprastinis ugniai atsparus šamotbetonis nėra ilgalaikis, neatsparus cheminei korozijai ir yra nedidelio iki 50 MPa gniuždymo stiprio. Siekiant pagerinti ugniai atsparaus šamotbetonio savybes ir pailginti jų eksploatavimo trukmę naudojami įvairūs priedai ir kiti ne šamoto užpildai.

Ugniai atsparus betonas, atsparesnis šlako poveikiui ir pasižymintis mažesniu dujų pralaidumu, apibūdinamas patentuose RU2579092 ir CN103910531, kur betono savybėms pagerinti naudojami 8 μ m špinelis ir įvairūs pelenai (20-30 % sausų pelenų, 11-15 % boksito, 17-23 % aluminatinio cemento, 15-20% lakiųjų pelenų, 11-12% skysto stiklo, 9-16 % silicinių pelenų ir 6-9% plastiklio melamino pagrindu). Taip pat įvairūs pelenai, kurių sudėtyje yra silicio dioksido, naudojami patente CN102976779 pateiktoje ugniai atsparaus betono sudėtyje (dalimis pagal svorį pateikta: 180-220 cemento, 110-150 bazalto, 20-30 anglies pelenų, 40-60 ypač smulkių aukštakrosnių pelenų, 1-10 anglies fibrų, 1,2-4 deflokulianto ir 120-160 vandens).

Siekiant sumažinti ugniai atsparaus betono dilumą ir padidinti terminį stabilumą, naudojamas korundas ir mulitas (UA100046, UA93215). Pateiktų sudėčių betonai, nors ir įgauna didesnę stiprį ir terminį patvarumą, lyginant su nagrinėjamais analogais, nėra atsparus šarminei korozijai.

Ugniai atsparaus betono cheminis atsparumas ir ilgalaikiškumas gali būti padidintas impregnuojant betoną. Patente CN103172405 nurodytas magnio ir aliuminio oksidų špinelių ugniai atsparių plytų impregnavimo būdas panaudojant magnio sulfatą. Plytos yra vakuumuojamos, mirkomos magnio sulfate ir termiškai apdorojamos. Tada sumažėja dujų ir skysčių pralaidumas bei padidinamas gniuždymo stipris. Šamotbetonis, kurio poringumas pagal tūrį 70 % buvo užpildytas magnio hidroksidu ir sulfatu (US3489580). Magnio junginiai džiovinant bandinius 121 °C

temperatūroje užpildo šamotbetonio poras, virsdami druskomis, tačiau tokio ugniai atsparaus produkto trūkumas yra $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, esančio porų erdvėje, skilimas aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje, išskiriant dujinius SO_2 ir O_2 . Dujos, turinčios SO_2 , veikia įvairių ugniai atsparių medžiagų fazių struktūrą, sukeldamos eroziją ir suirimą. Patente RU2638065 pateiktas ugniai atsparus produktas, pasižymintis poromis, užpildytomis metalo oksidais, besiskiriantis tuo, kad poras 40-70% viso aktyvumo užpildo aliuminio, cirkonio, chromo oksidai atskirai arba jų mišiniai.

Pasirinktas patentas, kaip analogas 1 RU2004102567, nes mūsų naudojama sudėtis ir pradinis bandinių stipris bei atsparumas ugniai yra panašūs. Analoge 1 pateikta tokia ugniai atsparaus šamotbetonio kompozicija masės %: aluminatinis cementas 15-19; kapotas plienas 2,0; maltas šamotas 47,7-50,5 (0-3 mm); šamoto užpildas 20,0 (3-20 mm); smulkintas kvarcas 2,5-6,0; natrio tripolifosfatas 0,3; vanduo 7,2-7,8. Tokio šamotbetonio gniuždymo stipris 36-53 MPa ir jis atlaiko 15 terminių ciklų, nustatytų pagal GOST 7875.2-98. Tokių charakteristikų šamotbetonis nėra ilgalaikis ir būtų itin aktualu ne tik patobulinti naujai gaminamo šamotbetonio sudėtį, bet ir pagerinti jau eksploatuojamos išklojos iš ugniai atsparaus šamotbetonio savybes, ją remontuojant.

Kaip analogas 2 pasirinkta straipsnyje (P. Zdanyavichus, V. Antonovich, R. Boris, R. Stonis, R. Shukis & E. Vitek. Study of Modified Heat-Resistant Concrete in Relation to Type of Chamotte Filler. Refractories and Industrial Ceramics 59, 628-632; 2019) pateikta įprastinio ugniai atsparaus šamotbetonio sudėtis yra labai panaši mūsų naudojamai sudėčiai masės %: aluminatinis cementas 25,0; maltas šamotas 10,0; šamoto užpildas 60,0; mikro silicio dioksidas 2,5; DK priedas silicio dioksido pagrindu 2,5; deflokuliantas 0,1; vanduo 8,5. Tokio šamotbetonio, išdegto esant 1100 °C temperatūrai, vidutinis gniuždymo stipris 67 MPa, tankis 2120 kg/m³, ir jis atlaiko 17 terminių ciklų. Kaip teigiama DK priedas ženkliai padidino atsparumą šarminei korozijai, bandinyje plyšiai didesni kaip 0,4 mm atsiranda po 5 atsparumo šarminei korozijai tyrimo ciklų, o po 3 ciklų perpjautuose bandiniuose matyti susiformavęs barjeras, neleidžiantis giliau į bandinį migruoti kaliui. Šamotbetonis atlaiko daugiau kaip 20 šarminio atsparumo ciklų.

Ugniai atsparaus įprastinio šamotbetonio atsparumą šarminei korozijai ir mechanines savybes galima būtų pagerinti užpildant dalį porų ir susisiekančių kapiliarų silicio dioksido zoliu (impregnavus betoną silicio dioksido zolyje

vakuumuojant).

IŠRADIMO ESMĖ

Parinkti ugniai atsparaus šamotbetonio sudėtį, kurią naudojant ženkliai pagerėtų įprastinio ugniai atsparaus šamotbetonio atsparumas šarminei korozijai ir mechaninės savybės.

Šis tikslas buvo pasiektas vakuumavimo būdu impregnuojant šamotbetonio bandinius išdegtus 1100 °C temperatūroje silicio dioksido zolyje.

PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Bandinių vaizdas po 6 šarminės korozijos ciklų (1 pav.) parodė, kad bandinių paviršiuje susidaręs plonas silicio dioksido iš zolio sluoksnis reaguodamas su kaliumi, kuris yra K_2CO_3 reakcijos produktas, suformuoja barjerą nepraleidžiantį tolimesnio kalio prasiskverbimo. Šio barjero plotis 1200 μm . Barjero paviršiuje atlikus EDS analizę nustatytas kalio kiekis ~33 %, o ~1200 μm gylyje tik ~4 %. Po 6 šarminės korozijos ciklų bandinyje nesusidaro mikroįtrūkiu.

Ugniai atsparaus šamotbetonio mechaninės savybės ir atsparumas šarminei korozijai padidėjo dėl silicio dioksido zolio priedo, kuris aukštoje temperatūroje pakeitęs fazinę sudėtį sutankino šamotbetonio struktūrą (2 pav.), dalinai užpildydamas poras ir susisiekančius kapiliarus, per kuriuos lengvai gali prasiskverbti skystos ir (arba) dujinės fazės kalis. Prasiskverbęs į šamotbetonio struktūrą kalis, reaguodamas su silicio ir aliuminio oksidais, sudaro junginius, kurių tūris yra ženkliai didesnis nei pradinių mineralų, taip sukeldamas didelius vidinius įtempius bei šamotbetonio irimą.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Pagerintų mechaninių savybių ir atsparumo šarminei korozijai ugniai atsparaus įprastinio šamotbetonio sudėtis masės %: aliuminatis cementas ($Al_2O_3 > 40$ %) 24-26; silicio dioksido mikrodulkės 2,3-2,8; maltas šamotas ($Al_2O_3 \sim 35$ %) 9-11; šamoto užpildas ($Al_2O_3 \sim 35$ %) 58-64; maltas kvarcinis smėlis 2,3-2,8; deflokuliantas 0,2-0,3; vanduo 7,4-8,0; silicio dioksido zolis 1-2 %. Tokios kompozicijos šamotbetonis buvo išdegtas 1100 °C temperatūroje ir vakuumavimo būdu impregnuotas silicio dioksido zoliu. Įzolitinti bandiniai buvo antrą kartą išdegami analogiškoje temperatūroje. Bandiniai terminiams ciklams nustatyti buvo išdegti 950 °C temperatūroje, kaip nurodyta GOST 20910-90: 1991. Šamotbetonio savybės ir palyginimas su analogu

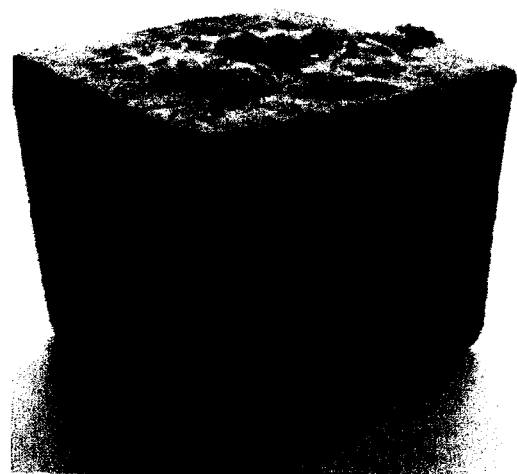
pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Ugniai atsparaus šamotbetonio sudėtis ir palyginimas su prototipu bei analogu

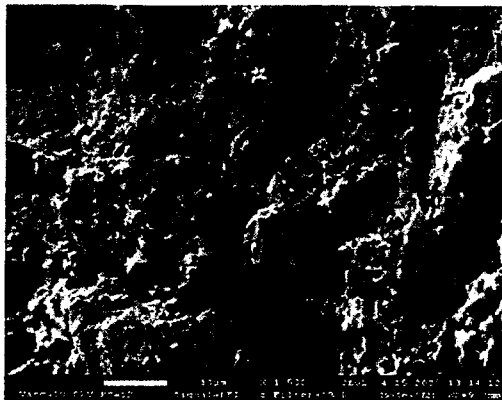
Pavadinimas	Tankis, kg/m ³	Gniuždymo stipris, MPa	Jungo modulis, GPa	Terminis atsparumas, ciklais	Šarminis atsparumas, ciklais ($\geq 0,4$ mm įtrūkių susidarymas, ciklais)
Analogas 1	-	36-53	-	15	-
Analogas 2	2120	67	26	17	>20 (5)
Siūlomas šamotbetonis	2200	81	29	19	>20(15)

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

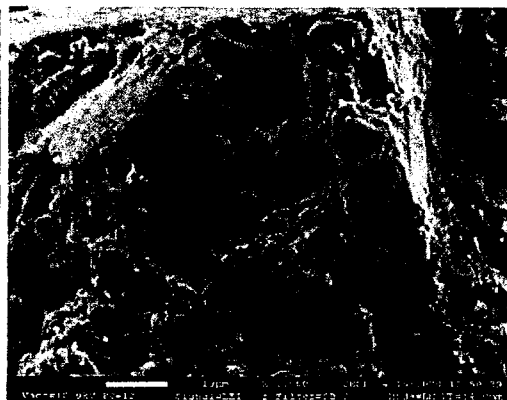
1. Pagerintų mechaninių savybių ir padidinto atsparumo šarminei korozijai ugniai atsparaus įprastinio šamotbetonio sudėtis, sudaryta iš aliuminatinio cemento, silicio dioksido mikrodulkių, šamoto, kvarcinio smėlio, deflokulantų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad šamotbetonis papildomai impregnuotas silicio dioksido zoliu ir tokio šamotbetonio sudėtis masės % yra: aliuminatinis cementas 24-26; silicio dioksido mikrodulkės 2,3-2,8; maltas šamotas 9-11; šamotas 58-64; maltas kvarcinis smėlis 2,3-2,8; deflokuliantas 0,2-0,3; vanduo 7,4-8,0; silicio dioksido zolis 1-2.



Pav. 1



a)



b)

Pav. 2