



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133069

(51) Int. Cl.² C 04 B 35/42

(21) Patentsøknad nr. 3365/72

(22) Inngitt 20.09.72

(23) Løpedag 20.09.72

(41) Alment tilgjengelig fra 22.03.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.11.75

(30) Prioritet begjært 21.09.71, Østerrike, nr. A 8165/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av ildfaste produkter på basis av MgO og Cr₂O₃

(71)(73) Søker/Patenthaver ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT,
A-9545 Radenthein/Kärnten,
Østerrike.

(72) Oppfinner MÖRTL, Günther Lorenz,
Villach, Østerrike.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 1950402

133069

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved fremstilling av ildfaste produkter på basis av MgO og Cr_2O_3 .

Innen den metallurgiske industri settes i den nyere tid stadig høyere krav til holdbarheten av ildfaste foringer, fremfor alt ildfaste foringer av basisk materiale. I overensstemmelse hermed har produsenter av ildfaste produkter bestrebet seg på stadig å forbedre de fremstilte produkters kvalitet. Dette har ved fremstilling av magnesittstener gitt seg utslag på den måte at det anvendes råmaterialer med stadig høyere MgO -innhold, idet det spesielt efterstrebes å holde Fe_2O_3 -innholdet meget lavt for på denne måte å fremstille magnesiumoxydstener med et høyest mulig innhold av MgO . For kromoxydhaldige, høyildfaste materialer som det for fremstillingen av

nesten alltid anvendes krommalm som råmateriale, er det av den samme grunn i lang tid blitt forsøkt å anvende en krommalm med et lavest mulig SiO_2 -innhold. Tatt i betraktning det forhold at naturlige, stykkformige krommalmer med et lavt siliciumdioxydinnhold stadig blir vanskeligere tilgjengelige, er det derfor nødvendig for utvinning av siliciumdioxidfattig krommalm å male naturlig forekommende malmer og å opprede disse for å senke SiO_2 -innholdet. Til tross for disse forholdsregler blir fremdeles betraktelige mengder forurensninger i form av aluminiumoxyd og silikater tilbake i krommalmen, og disse forurensninger har en ugunstig innvirkning på derav fremstilte produkters ildfasthet. Det er dessuten blitt forsøkt å senke jerninnholdet i krommalmer, men også denne forholdsregel alene representerer en utilfredsstillende delløsning av problemet i forbindelse med utvinning av krommalmer med et lavest mulig innhold av fremmedstoffer ved siden av Cr_2O_3 .

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en fremgangsmåte ved fremstilling av ildfaste produkter på basis av MgO og Cr_2O_3 , hvor det benyttes et utgangsmateriale i det vesentlige bare bestående av MgO og Cr_2O_3 .

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte som angitt i krav 1's overbegrep og som er særpreget ved de i krav 1's karakteriserende del angitte trekk.

Det er kjent å fremstille de tilsvarende oxyder fra magnesiumklorid eller kromklorid ved termisk spaltning av disse i reaktoren. Ved en samtidig anvendelse av magnesiumklorid og kromklorid i det tilsvarende støkiometriske forhold kan i det vesentlige ren magnesiumkromitt (MgCr_2O_4) fås ved spaltningen. Når ett av disse to klorider tilsettes i overskudd, fås magnesiumkromitt med et overskudd av MgO eller Cr_2O_3 . Fremstilling av magnesiumkromitt, eventuelt med et overskudd av MgO eller Cr_2O_3 , på denne måte er idag mulig i teknisk målestokk da de angjeldende klorider er tilgjengelige i tilstrekkelige mengder og til moderate priser. En på denne måte utvunnet magnesiumkromitt er imidlertid et løst materiale med lav tetthet som ikke er egnet for fremstilling av ildfaste produkter. Det er derfor nødvendig

at det i reaktoren utvundne materiale først sintres til et tett materiale. Dette er imidlertid ikke uten videre mulig da det til det materiale som skal sintres, må tilsettes bestemte sintringsmidler. Det har nu vist seg at CaO eller SrO eller materialer som ved brenning gir disse oxyder, er best egnet som sintringsmiddel.

Ved den for den foreliggende fremgangsmåte angitte lave mengde av Cr_2O_3 av 5% er det som regel tilstrekkelig med 0,05% av sintringsmidlet. Ved høyere Cr_2O_3 -innhold skal de nevnte større mengder av sintringsmiddel tilsettes, men selv ved et Cr_2O_3 -innhold av 82% i det materiale som skal sintres, er det som regel tilstrekkelig med 3% sintringsmiddel. CaO tilsettes helst i form av malt kritt til det løse utgangsmateriale av magnesiumkromitt som eventuelt inneholder et overskudd av MgO eller Cr_2O_3 . På denne måte kan det fås en kornromvekt av 3,7-3,8 g/cm³ som tilsvarende en samlet porøsitet i det erholdte, ildfaste sintermateriale av 9,5-11,9%. En slik porøsitet er fullstendig tilstrekkelig for praktiske formål, og en samlet porøsitet under 15% er gunstig.

Ifølge en utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte kan for oppbygningen av de ildfaste produkter det ildfaste sintermateriale anvendes sammen med en slik mengde av et tilsvarende sammensatt sintret magnesiumoxyd at produktene får et Cr_2O_3 -innhold av 3-80% og et innhold av høyst 3% Fe_2O_3 og 3% Al_2O_3 , fortrinnsvis høyst 1% Fe_2O_3 og 1% Al_2O_3 . Det anvendte sintrede magnesiumoxyd bør inneholde minst 95%, fortrinnsvis minst 97%, MgO.

De ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilte produkter, og fremfor alt de ildfaste produkter som inneholder 60-82% Cr_2O_3 , er egnet for anvendelse på de steder i industriovner som utsettes for de største påkjenninger. Spesielt gunstige resultater oppnås ved anvendelse av de ifølge oppfinnelsen fremstilte ildfaste produkter på de såkalte "hot spots" i elektroovner, dvs. de steder på sideveggene som befinner seg nær elektrodene. Ytterligere spesielle anvendelsesområder er som fôringer på de steder som omgir lansene i oxygenblåste Siemens-Martinovner, for de deler i vakuumavgassingsbeholdere som utsettes for spesielt høye påkjenninger, som munnstykker, bunn og inn- og utløp, og dessuten i elektrodegjennomganger for elektroovner og i dysesonene i kobberkonvertere.

133069

4

Eksempel 1

Magnesiumkromitt som hadde sammensetningen $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$ og som var blitt fremstilt ved spalting av en blanding av magnesiumklorid og kromklorid i en reaktor med sjamottefôring, ble uten tilsetninger og med stigende tilsatte mengder av malt kritt (CaCO_3) presset til syldere som ble sintret ved en temperatur av $1750-1850^\circ\text{C}$. Sintrede materialer med de i den nedenstående tabell angitte kornromvekter (KRV) ble erholdt:

Tilsetning	Ingen	Kritt		
		1 %	2 %	4 %
KRV efter sintring ved 1750°C	1,93	2,94	3,34	3,38
KRV efter sintring ved 1850°C	2,01	3,26	3,72	3,83

Det fremgår av tabellen at det med en tilsetning av 2,0% kritt og en sintringstemperatur av 1850°C ble oppnådd utmerkede kornromvekter. Ved anvendelse av tilsvarende mengder SrO istedenfor CaO eller av andre kalsium- og strontiumforbindelser som ved brenning omdannes til CaO og SrO , var de erholdte resultater praktisk talt de samme.

De sintrede materialer som ble erholdt med en tilsetning av 1,0%, 2,0% og 4,0% kritt, hadde følgende sammensetning:

	<u>Krittilsetning</u>		
	1%	2%	4%
SiO_2	0,24	0,18	0,13
Fe_2O_3	1,08	0,97	0,83
Al_2O_3	1,26	1,26	1,41
Cr_2O_3	67,00	67,00	66,00
CaO	0,50	0,90	1,98
MgO	29,64	29,60	29,23
Glødetap (Glt.)	0,28	0,53	0,42

Innholdet av fremmedstoffer foruten Cr_2O_3 , MgO og CaO i disse sintrede materialer skrev seg fra sjamottefôringen i den reaktor hvori magnesiumkromitten ble fremstilt.

Eksempel 2

Ildfaste stener ble fremstilt fra et sintret materiale som var blitt fremstilt ved sintring av magnesiumkromitt med et overskudd av MgO og en tilsetning av 2% kritt, uten at andre ildfaste materialer ble innblandet. For dannelselse av stenblanding ble det sintrede materiale anvendt med de følgende kornstørrelser:

67% sintret materiale 0,3 til 3 mm
 33% sintret materiale under 0,12 mm.

Begge kornfraksjoner ble blandet med 4% av en mettett oppløsning av sulfittcelluloselut eller med 2% pulverformig, tørket sulfittcelluloselut og derefter med vann, og blandingen ble presset til stener som derefter ble brent ved 1850°C. Efter brenningen hadde stenene de følgende gjennomsnittsegenskaper (gjennomsnittsverdi av 10 forsøk):

Romvekt (RV)		3,63 g/cm ³
Porøsitet (Ps)		13,8 %
Bøyetrykkfasthet (BTF)		62 kp/cm ²
Kaldtrykkfasthet (KTF)		367 kp/cm ²
Varmbøye- ved 1260-1750°C	konstant	79 kp/cm ²
Trykkildfasthet (TIF)		
ta	over	1700°C
tB	over	1700°C
fall		0
Temperaturvekselbestandighet (TVB)		12
Sprengning		16 %

Stenene hadde følgende analyse:

SiO ₂	0,17%
Fe ₂ O ₃	1,05%
Al ₂ O ₃	1,04%
Cr ₂ O ₃	66,30%
CaO	0,95%
MgO	30,24%
Glt.	0,25%

De i stenene forekommende fremmedstoffer var likeledes blitt innført ved opptak fra sjamottefôringen i reaktoren ved fremstillingen av blandingen av MgCr₂O₄ og MgO hvorfra det sintrede materiale ble fremstilt.

Den bemerkelsesverdige egenskap for disse stener er varmbøye-
 fastheten som innen det forholdsvis vide temperaturområde av 1260-
 1750°C ikke faller, men som beholder den høye verdi av 79 kp/cm²
 uforandret. Disse stener er derfor et fremragende bygningsmateriale
 for oppbygning av de steder i industriovner som utsettes for de største
 påkjenninger, som de såkalte "hot spots" i elektroovner.

Eksempel 3

Det ifölge oppfinnelsen fremstilte sintrede materiale kan anvendes for alle formål innen ildfasthetsteknikken istedenfor naturlig krommalm, idet dette materiale avhengig av det ønskede anvendelsesformål kan anvendes alene, f.eks. for fremstilling av høyverdige kromitt- eller krommagnesittstener, eller sammen med en tilsetning av sintret magnesiumoxyd, f.eks. for fremstilling av krommagnesitt- og magnesittkromstener. Når det for dette formål som magnesiumoxydbestanddel anvendes et meget rent, jernfattig magnesiumoxyd med et MgO-innhold av minst 97%, fortrinnsvis minst 98%, fås basiske, ildfaste stener som i det vesentlige består av et to-oxydsystem og, som vist nedenfor, også har meget gode egenskaper.

For fremstilling av magnesittkromstener ble det samme sintrede materiale som i eksempel 2 anvendt sammen med et sintret magnesiumoxyd med følgende analyse:

SiO ₂	1,0%
Fe ₂ O ₃	0,1%
Al ₂ O ₃	0,1%
CaO	1,0%
MgO	97,8%

Stenblandingen var sammensatt som følger:

40% sintermateriale	0,3 - 3 mm
27% sintermagnesiumoxyd	0,3 - 3 mm
33% sintermagnesiumoxyd	under 0,12 mm

Blandingen ble presset til stener sammen med 4% av en mettett oppløsning av sulfittcelluloselut, og stenene ble derefter brent ved 1850°C. De hadde de følgende gjennomsnittsegenskaper (gjennomsnittsverdi av 10 forsøk) og sammensetning:

RV	3,02 g/cm ³
Ps	19,0 %
BTF	28 kp/cm ²
KTF	250 kp/cm ²
VBF	
ved 1260°C	80,0 kp/cm ²
ved 1480°C	42,0 kp/cm ²
ved 1600°C	29,0 kp/cm ²
ved 1700°C	18,0 kp/cm ²
TIF	
tB	over 1700°C
fall	0°C

SiO ₂	0,70%
Fe ₂ O ₃	0,78%
Al ₂ O ₃	0,60%
Cr ₂ O ₃	28,10%
CaO	1,0 %
MgO	68,71%
Glt.	0,11%

Disse stener er også godt egnet for føring av de steder i industriovner som utsettes for høye påkjenninger.

De ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilte stener har en direkte binding. Med betegnelsen "direkte binding" er ment at de ildfaste partikler er direkte bundet til hverandre ved hjelp av keramisk binding og uten en mellomliggende silikatfase. De enkelte korn hvorav stensatsen er oppbygd, bindes direkte til hverandre under brenningen av stenene når det for brenningen av stenene anvendes en temperatur av minst 1650°C, fortrinnsvis minst 1750°C, og helst 1800-1850°C.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av ildfaste produkter på basis av MgO og Cr₂O₃ ved anvendelse av syntetisk fremstilt magnesiumkromitt eller en syntetisk fremstilt blanding av magnesiumkromitt og MgO eller Cr₂O₃, for anvendelse på de mest utsatte steder i industriovner og metallurgiske beholdere, spesielt på de varmeste steder i elektroovner, i føringer rundt lansene i oxygenblåste Siemens-Martin-ovner, på spesielt utsatte steder i vakuumavgassingsbeholdere, som munnstykker, bunn og inn- og utløp, og dessuten i elektrodegjennomganger for elektroovner og i dysesonene i kobberkonvertere, k a r a k t e r i s e r t v e d at et sintret materiale først fremstilles ved sintring ved en temperatur av minst 1750°C, fortrinnsvis over 1800°C, av syntetisk fremstilt magnesiumkromitt eller av en syntetisk fremstilt blanding av magnesiumkromitt og MgO eller Cr₂O₃ og som inneholder 5-82% Cr₂O₃, sammen med 0,05-4%, basert på det syntetiske materiale, av CaO eller SrO eller sammen med tilsvarende mengder av materialer som ved brenning gir disse oxyder, hvorefter det sintrede materiale anvendes alene for fremstilling av de ildfaste produkter eller sammen med en slik mengde sintret magnesiumoxyd at produktene får et innhold av Cr₂O₃ på 3-80%.

133069

8

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det for fremstilling av de ildfaste produkter anvendes et materiale med et Cr_2O_3 -innhold på 60-82%.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et sintret magnesiumoxyd med en slik sammensetning at de ildfaste produkter får et innhold på høyst 3% Fe_2O_3 og 3% Al_2O_3 , fortrinnsvis høyst 1% Fe_2O_3 og 1% Al_2O_3 .

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et sintret magnesiumoxyd med et MgO -innhold på minst 95%, fortrinnsvis minst 97%.