

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58773

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.VIII.1966 (P 116 277)

Pierwszeństwo: 7.X.1965 Austria

Opublikowano: 30.XII.1969

Kl. 80 b, 8/04

MKP C 04 b,

35/04

UKD

Twórca wynalazku: dr mgr inż. Günther Mörtl

Właściciel patentu: Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein (Austria)

Sposób wytwarzania ogniotrwałych, wypalanych kształtek
magnezytowo-chromitowych i chromitowo-magnezytowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ogniotrwałych, wypalanych kształtek magnezytowo-chromitowych i chromitowo-magnezytowych, w których cząsteczki peryklazu i tlenku chromu są ze sobą powiązane bezpośrednio.

Znany sposób wytwarzania ogniotrwałych kształtek magnezytowo-chromitowych i chromitowo-magnezytowych z bezpośrednim wiązaniem cząstek peryklazu i rudy chromowej polega na tym, że kształtki, uzyskane w zwykły sposób z mieszanin rudy chromowej i spieczonego tlenku magnezowego, wypala się w temperaturze powyżej 1700°C. Taki sposób wypalania jest związany technicznie z różnymi trudnościami. Poza tym, uzyskane kształtki wykazują co prawda dobrą odporność na zmiany temperatury, ogniotrwałość pod obciążeniem i wytrzymałość na ściskanie przy zginaniu, natomiast nie posiadają podobnych zalet pod względem swej wytrzymałości na ściskanie na zimno i odporności na ścieranie oraz odporności na oddziaływanie żużla. Ze względu na te ostatnio wymienione właściwości, zachowanie się tego rodzaju kształtek wypalonych w wysokiej temperaturze, gdy są stosowane w bardzo silnie obciążonych cięściami pieców przemysłowych, szczególnie np. w ścianach pieców elektrycznych, nie jest zadowalające. Do tego rodzaju zastosowań stosunkowo najlepsze okazały się kształtki magnetyzowo-smołowe. Ze względu na zawartość smoły kształtki magnetyzowo-smołowe są bardzo odpor-

2

ne na działanie żużla, są natomiast mało odporne na działanie zmian temperatury.

Znany jest dalej sposób wytwarzania nie wypalanych kształtek magnezytowo-chromitowych i chromitowo-magnezytowych z bezpośrednim wiązaniem cząstek peryklazu i rudy chromowej opisany w patencie polskim nr 54792. Według tego sposobu wytwarza się najpierw, przez wspólne wypalanie bez topienia zawierających tlenek chromowy materiałów, zwłaszcza rudy chromowej i magnezytu albo innych związków magnezowych, z których podczas wypalania wydziela się tlenek magnezu, materiał spieczony w temperaturach co najmniej 1700°C, z bezpośrednim wiązaniem, po czym ten spieczony materiał rozdrabnia się na ziarna, które stosuje się do wyrobu kształtek. Uzyskane nie wypalone kształtki przewyższają wymienione wypalane kształtki o wiązaniu bezpośrednim pod względem odporności na ścieranie i na działanie żużla, a pod względem innych właściwości co najmniej im dorównują.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można uzyskać kształtki magnezytowo-chromitowe i chromitowo-magnezytowe o bardzo dobrej odporności na zmiany temperatury, dobrej ogniotrwałości pod obciążeniem, dobrej wytrzymałości na ściskanie przy zginaniu i dobrej wytrzymałości na ściskanie na zimno, jak również o bardzo dobrej odporności na ścieranie i na oddziaływanie żużla przewyższającej jeszcze właściwości ostatnio wymienio-

nych kształtek, jeśli jako materiał wyjściowy do wytwarzania kształtek stosuje się wymienionego rodzaju materiał spieczony, uzyskany przez wspólne wypalanie materiałów zawierających tlenek chromu i związków magnezowych, a kształtki wypala się w temperaturach zwykle stosowanych dla takich kształtek, po czym kształtki impregnuje się smołą, pakiem, bitumem lub ewentualnie wysokocząsteczkowymi węglowodorami o podobnych właściwościach.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowiec zawierający tlenek chromu, najkorzystniej rudę chromową, miesza się z magnezylem, ewentualnie spieczonym tlenkiem magnezowym albo innymi naturalnymi lub syntetycznymi związkami magnezowymi wydzielającymi tlenek magnezowy przy wypalaniu i mieszaninę tę, najkorzystniej po wykonaniu z niej brykietów albo innych kształtek, wypala się bez topnienia w temperaturze co najmniej 1700°C, najkorzystniej powyżej 1750°C, przy czym podczas tego wypalania lub spiekania cząstki peryklazu wiążą się bezpośrednio z tlenkiem chromowym. Następnie spieczony materiał rozdrabnia się, dodaje do niego ewentualnie środka wiążącego i ewentualnie spieczonego tlenku magnezu, ponownie formuje się kształtki, które po wypaleniu w temperaturze 1500—1600°C nasasy się smołą, pakiem, bitumem lub ewentualnie wysokocząsteczkowymi węglowodorami o podobnych właściwościach.

Kształtki nasasy się gorącym środkiem impregnującym, przez zanurzenie kształtek w środku impregnującym o temperaturze wyższej o około 100°C lub przez smarowanie, skrapianie lub spryskiwanie kształtek środkiem do nasycania. Można również kształtki, korzystnie gorące, umieścić w ogrzewanym naczyniu i tam poddać działaniu próżni (na przykład 50—150 tor) doprowadzając do naczynia środek nasycający, a następnie powoli likwiduje się próżnię. W celu dobrego nasycenia kształtek, można nasycić je pod wysokim ciśnieniem.

Kształtki następnie rozdrabnia się i po dodaniu środków wiążących i ewentualnie spieczonego tlenku magnezu ponownie formuje się kształtki, które bezpośrednio zabudowuje się w urządzeniach cieplnych.

Do nasycenia stosuje się korzystnie smołę, zawierającą twardy pak w ilości 80% lub więcej.

Mieszaninę surowcową przeznaczoną do spiekania formuje się najkorzystniej w brykiety lub cegiełki. W przypadku formowania w brykiety, stosuje się surowce zawierające tlenek magnezu o uziarnieniu 0—0,2 mm, korzystnie poniżej 0,12 mm. W przypadku formowania na cegiełki, uziarnienie tych surowców wynosi 0—5 mm, korzystnie 0—3 mm. Przy wytwarzaniu materiału spiekane go stosuje się co najmniej 65%, korzystnie co najmniej 80% substancji zawierających tlenek chromowy o wielkości cząstek powyżej 0,12 mm.

Korzystny skład struktury cząstek w kształtkach uzyskuje się, gdy materiał spiekany rozdrabnia się w ten sposób, aby zawartość cząstek o wielkości 0,3—5 mm, na przykład 0,3—4 mm, korzystnie 0,3—3 mm, wynosiła co najmniej 60% a zawartość drob-

nych cząstek o wielkości poniżej 0,2 mm, korzystnie najwyżej 0,12, wynosiła 35%. Szczególnie korzystne wyniki osiąga się w przypadku, gdy stosunek ilości wapna do ilości kwasu krzemowego w spiekany materiał wynosi najwyżej 0,6, korzystnie najwyżej 0,35, a zawartość kwasu krzemowego najwyżej 5,5%, korzystnie najwyżej 4,5%.

Do spiekane go materiału można dodać ewentualnie również spiekany tlenek magnezu w ilości najwyżej 35% w stosunku do składników ogniotrwałych. Dodatek drobnoziarnistego spiekane go tlenku magnezowego o wielkości cząstek do 0,12 mm do spiekane go materiału można jednak stosować w ilości nie przekraczającej 8%.

Kształtki wytworzone sposobem według wynalazku po nasyceniu można stosować do wykładania urządzeń cieplnych, bez wypalania. W tym przypadku kształtki mają wiązanie wyłącznie ceramiczne, przy czym pory kształtki są wypełnione środkiem nasycającym. Możliwe jest jednak również wypalenie kształtek w temperaturze 300—1000°C, korzystnie 500—800°C w obojętnej lub redukującej atmosferze, przed ich wbudowaniem do pieca jako wykładziny. Również w tym przypadku kształtki związane są tylko ceramicznym wiązaniem, zaś w ich porach znajduje się skoksowany środek nasycający. Kształtki po wypaleniu można ewentualnie poddać powtórnej impregnacji, a nawet powtórzyć ten proces kilkakrotnie.

Kształtki według wynalazku odznaczają się szczególnie wysoką odpornością na zmiany temperatury, a po skoksowaniu substancji stosowanych jako środek nasycający ich wytrzymałość na ściskanie w niskich temperaturach, odporność na ścieranie oraz na działanie żużla jest bardzo wysoka. Odpornością na działanie żużla kształtki wytworzone sposobem według wynalazku dorównują znanym kształtkom smołowo-magnezytowych lub kształtkom magnezowym impregnowanym za pomocą smoły, przy czym ich odporność na zmiany temperatury jest znacznie lepsza.

Sposób według wynalazku objaśniono bliżej na podstawie następujących przykładów.

Przykład I. 22% rudy chromowej o wielkości cząstek 0—4 mm zmieszano intensywnie z 65% magnezylem flotacyjnego o wielkości cząstek 0—0,12 mm, dodając 13% lotnego pyłu magnezylemowego i 4% nasycanego roztworu kizerytowego, po czym mieszaninę uformowano na brykiety, które wypalano w ciągu około 6 godzin w temperaturze 1720°C.

Spiekany materiał rozdrobniono i zmielono, po czym 70% tego materiału o wielkości cząstek 0,3—3 mm i 30% o wielkości cząstek 0—0,12 mm wyprasowano na kształtki, które wypalono w ciągu około 10 godzin w piecu tunelowym. Otrzymane kształtki miały niżej podany skład oraz właściwości:

SiO ₂	3,81%
Fe ₂ O ₃	9,27%
Al ₂ O ₃	7,56%
Cr ₂ O ₃	22,17%
CaO	1,15%
MgO	55,87%
Strata prażenia	0,17%

Wytrzymałość na ściskanie w niskich temperaturach	570 kG/cm ²
Wytrzymałość na zginanie	0,75 kG/cm ²
Porowatość	20,8%
Ciężar nasypowy	3,10
Ogniotrwałość pod obciążeniem	
t_0	1600°C
t_a (sprasowanie o 0,3 mm)	1690°C
	przy 1700°C
	pęknięcie

Zmiana długości przez wypalanie w temperaturze 1750°C — 0,50%.

Każdą z partii kształtek nasycono smołą hutniczą w temperaturze 150—160°C, mieszaniną tejsze smoły z 80% paku twardego w temperaturze 150—180°C, samym pakiem twardym w temperaturze powyżej 200°C, oraz bitumem o średnim punkcie mięknięcia 80—100°C, w temperaturze około 180°C. W czasie nasycania kształtki wchłoneły (w stosunku do ich ciężaru) średnio około 6,5% wymienionych substancji.

Ciężar nasypowy nasyconych kształtek był we wszystkich przypadkach o 0,17 g/cm³ wyższy, niż ciężar kształtek nie nasyconych, a pozostała jeszcze porowatość wynosiła 2,6%. Wytrzymałość kształtek na ściskanie w niskich temperaturach nie uległa w wyniku nasycania istotnej zmianie, jedynie w przypadku zastosowania paku twardego wzrosła ona w wyniku nasycenia o około 50 kG/cm².

Próby powtórzone następnie w ten sposób, że impregnację przeprowadzono w próżni przy 30—100 mm, przy czym utrzymywano temperaturę o 20—30°C niższą, niż przy nasycaniu przy ciśnieniu normalnym. W tym przypadku kształtki wchłoneły w stosunku do ich ciężaru około 7,0% środków impregnacyjnych, a końcowa porowatość kształtki wynosiła 1,7%.

Przykład II. Z 15% rudy chromowej i 71% magnezytu flotacyjnego o wielkościach cząstek podanych w przykładzie I, z zastosowaniem dodatku 14% lotnego pyłu, sporządzono sposobem podanym w przykładzie materiał spiekany.

Wytworzone z tego materiału sposobem podanym w przykładzie I kształtki miały następujący skład i właściwości.

SiO ₂	2,62%
Fe ₂ O ₃	8,50%
Al ₂ O ₃	6,20%
Cr ₂ O ₃	14,06%
CaO	1,29%
MgO	67,13%
Strata prażenia	0,20%
Wytrzymałość na ściskanie w niskich temperaturach	620 kG/cm ²
Wytrzymałość na zginanie	0,60 kG/cm ²
Ciężar nasypowy	3,05
Porowatość	16,9%
Wytrzymałość na ściskanie w ogniu	t_0 1530°C
	t_a 1580°C
	przy 1700°C
	pęknięcie

Zmiana długości w wyniku wypalania w temperaturze 1750°C — 0,45

Nasycono kształtki smołą, mieszaninami smoły i 80% paku twardego, paku, oraz bitumem w sposób opisany w przykładzie I i uzyskano następujące wyniki.

5	Wchłanianie smoły przy nasycaniu	
	pod ciśnieniem normalnym	5,2% jej ciężaru
	Końcowa porowatość kształtki	
	po nasyceniu	2,5%
	Wzrost ciężaru nasypowego	0,16

10 **Przykład III.** Zawartość Cr₂O₃ w kształtkach według wynalazku, z uwagi na to, że są to kształtki magnezytowo-chromitowe i chromitowo-magnezytowe, może wynosić 5—40%. W celu sprawdzenia możliwości otrzymania podanych wartości granicznych, mieszaniny różnych rud chromowych i magnezytów o wielkości cząstek podanej w przykładzie I, przerobiono sposobem, również tam podanym na materiały spiekane, których skład przedstawia się następująco.

20		a)	b)
	SiO ₂	0,89%	3,56%
	Fe ₂ O ₃	6,56%	12,70%
	Al ₂ O ₃	2,48%	11,49%
	Cr ₂ O ₃	6,08%	39,15%
25	CaO	3,08%	1,12%
	MgO	80,87%	31,98%
	Strata prażenia	0,04%	+0,07%

30 Ciężar nasypowy ziarnistego materiału spiekanego według przykładu a wynosił 3,15, a według przykładu b 3,39.

W wyniku nasycenia kształtek wyprasowanych z tych materiałów smołą, mieszaninami smoły z 60%, względnie 80% paku twardego, pakiem, oraz bitumem w temperaturach podanych w przykładzie I pod ciśnieniem normalnym i pod próżnią, otrzymano kształtki o wyższych ciężarach nasypowych oraz o porowatości wynoszącej najwyżej 2,5%.

40 Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ogniotrwałych, wypalanych kształtek magnezytowo-chromitowych i chromitowo-magnezytowych na drodze wspólnego wypalania bez topienia, w temperaturze powyżej 1700°C z surowców zawierających tlenek chromu zwłaszcza rudy chromowej i surowcami zawierającymi tlenek magnezu, jak z magnezytem, ze spiekaniem tlenkiem magnezu lub z innymi naturalnymi lub syntetycznymi związkami magnezu, z których w czasie wypalania otrzymuje się tlenek magnezu, przy czym cząstki peryklazu łączą się bezpośrednio z cząsteczkami rudy chromowej **znamienny tym**, że spieczony materiał po rozdrobnieniu miesza się ewentualnie ze środkiem wiążącym i ewentualnie ze spieczonym tlenkiem magnezu, po czym z tak przygotowanego materiału formuje się kształtki, które wypala się w temperaturze 1500—1600°C impregnuje się smołą, pakiem, bitumem lub wysokocząsteczkowymi węglowodorami o podobnych właściwościach i ewentualnie wypala się w temperaturze 300—1000°C, korzystnie 500—800°C, w atmosferze obojętnej lub redukującej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do nasycania stosuje się smołę zawierającą 80% twardego paku.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że materiał spiekany po rozdrobnieniu składa się z grubszych cząstek o wielkości co najmniej 0,3 mm, oraz drobnych cząstek o wielkości poniżej 0,2 mm, korzystnie najwyżej 0,12 mm.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawartość cząstek o wielkości 0,3—5 mm, korzystnie 0,3—3 mm, w rozdrobnionym materiale spieczonym wynosi co najmniej 60%.

5. Sposób według zastrz. 3—4 **znamienny tym**, że zawartość cząstek o wielkości poniżej 0,2 mm w rozdrobnionym materiale spieczonym wynosi najwyżej 35%.

6. Sposób według zastrz. 1—5 **znamienny tym**, że stosunek ilości wapna do ilości kwasu krzemowe-

go w materiale spieczonym wynosi najwyżej 0,6, korzystnie najwyżej 0,35, a ilość kwasu krzemowego najwyżej 5,5%, korzystnie najwyżej 4,5%.

7. Sposób według zastrz. 1—6 **znamienny tym**, że do rozdrobnionego materiału spieczonego dodaje się spieczony tlenek magnezu w ilości najwyżej 35% w stosunku do ilości składników ogniotrwałych.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że ilość spieczonego tlenku magnezu o wielkości cząstek do 0,12 mm wynosi najwyżej 8% w stosunku do ilości wszystkich składników ogniotrwałych.

9. Sposób według zastrz. 1—8 **znamienny tym**, że wypalone kształtki poddaje się ponownie nasyceniu.