



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.V.1966 (P 114 764)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1969

Kl. 80 b, 8/04

MKP C 04 b 35/12

UKD

Właściciel patentu: VEB Stahl — und Walzwerk Brandenburg, Bran-
denburg (Niemiecka Republika Demokratyczna)

**Sposób wytwarzania chromomagnezytowych wyrobów
ogniotrwałych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chromomagnezytowych wyrobów ogniotrwałych, które w postaci wypalonych lub niewypalanych chemicznie związanych kształtek lub mas służą do wykładania urządzeń cieplnych.

Chromomagnezytowe wyroby ogniotrwałe przygotowuje się ze spieczonego tlenku magnezu i rudy chromowej.

Znane sposoby przewidują stosowanie spieczonego magnezytu w postaci drobnomielonego proszku zaś rudę chromową wprowadza się do mas w postaci ziarn o wielkości około 1 mm lub większej niż 1 mm.

Znany jest również sposób wytwarzania wyrobów chromomagnezytowych, według którego rudę chromową miele się wraz z tlenkiem magnezowym na proszek o ziarnach 0,06 mm, po czym proszek ten miesza się z gruboziarnistym tlenkiem magnezu.

Wytworzone według tych znanych sposobów masy i kształtki w warunkach pracy urządzeń cieplnych mają skłonność do łuszczenia się i charakteryzują się niską odpornością na ścieranie.

Stwierdzono, że powodem występowania tych wad wyrobów jest przede wszystkim mała szybkość łączenia się tlenku magnezu z tlenkiem chromu w rudzie, jak również niepełne przereagowanie tych składników.

Niepełne przereagowanie tlenku magnezu z tlenkiem chromu powoduje również, że nie związany

2

tlenek magnezu reagując z tlenkiem żelaza FeO , zawartym w rudzie, powiększa swą objętość przechodząc w MgFe_2O_4 . W wyniku powyższego następuje łuszczenie się wyrobów; na wyrobach pojawiają się pęknięcia i rysy.

Stwierdzono, że w celu otrzymania dobrego związania tlenku magnezu z tlenkiem chromu należy poddawać mieleniu na sucho, półsucho lub mokro najkorzystniej w stosunku 70:30, tlenek magnezu i/lub surowy magnezyt oraz rudę chromową, tak aby uziarnianie tych surowców nie przekraczało 0,1 mm, a następnie spiec mieszaninę tych składników. Rudę chromową i tlenek magnezu można również zemleć razem.

Wspólne spiekanie drobnomielonego tlenku magnezu i/lub surowego magnezytu i drobnomielonej rudy chromowej pozwala na szybkie i bezpośrednie związanie tlenku chromu z tlenkiem magnezu w otrzymanym spieku, który następnie rozdrabniany służy do wytworzenia z ewentualnym dodatkem rudy chromowej w znany sposób kształtek o dobrej odporności na ścieranie i nie mających tendencji do łuszczenia się lub pęknięcia.

Zawartość tlenku chromu w masie składającej się ze spieku przygotowanego jak wyżej i ewentualnie rudy chromowej powinna wynosić nie więcej niż 40% masy, korzystnie 20—30% masy.

Zamiast rudy chromowej stosować można inne surowce bogate w Cr_2O_3 .

Do wytwarzania spieku można stosować zarówno

rudy chromowe o budowie grubokrystalicznej jak i nie stosowane w technologii materiałów ogniotrwałych rudy o strukturze drobnokrystalicznej.

W celu dobrego spieczenia mieszaniny rudy chromowej i tlenku magnezu można stosować znane sposoby polepszające spiekalność, jak na przykład dodawanie środków spiekających. Szczegółne korzyści daje mechaniczna aktywacja rudy chromowej albo tlenku magnezu albo obu tych składników razem, przeprowadzana na przykład w młynie kulowym, co pozwala obniżyć temperaturę spiekania o 50—100°C. Mechaniczna aktywacja może być przeprowadzona na sucho, półsucho lub na mokro.

Mieszaninę składników spieku, mieloną na mokro lub półsucho, kalcynuje się w niskiej temperaturze, najlepiej w temperaturze 800—1100°C.

Przygotowywanie surowców spieku przez mieszanie, mielenie i ewentualnie mechaniczną aktywację przeprowadzać można w obecności środków powierzchniowo czynnych. Dodatek tych środków ułatwia rozdrobnienie i pozwala na obniżenie ilości pracy potrzebnej na mieszanie lub rozdrabnianie.

Wynalazek zostanie bliżej wyjaśniony w oparciu o przykłady wykonania, ale wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów.

Przykład I. W mieszarce krążnikowej zmieszano sproszkowany tlenek magnezu (o wielkości ziarn < 0,1 mm) w ilości 70% z rudą chromową (o wielkości ziarn < 0,1 mm) w ilości 30%.

W walcierce brykietującej wytworzono brykiety, które spieczono w temperaturze 1600°C do gęstości 3,20—3,30 g/cm³. Tak przygotowany spiek skruszono i zmielono przygotowując zestaw:

45% spieku o wielkości ziarn 1—3 mm
20% spieku o ziarnach 0—1 mm
35% spieku o ziarnach < 0,1 mm

Z tej mieszaniny znanym sposobem wytworzono przez prasowanie przy ciśnieniu 1200 kG/cm² kształtki, które wypalono w temperaturze 1650°C.

Kształtki charakteryzowały się następującymi własnościami:

Porowatość otwarta 16—20%

Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze pokojowej > 500 kG/cm²

Ogniotrwałość pod obciążeniem 2 kG/cm² > 1650°C.

Przykład II. Rudę chromową w ilości 30% i syntetyczny tlenek magnezowy w ilości 70% rozdrabniano razem w młynie wahadłowym i poddano aktywacji. Dalej postępowano jak w przykładzie I, otrzymując brykiety o gęstości 3,25—3,35 g/cm³.

Młyn wahadłowy pracujący w sposób ciągły wypełniono w 70—80% jego objętości kulami stalowymi. Średnice kul wynosiły 10—30 mm, średnica obwodu drgającego 4—10 mm przy przyspieszeniu 3—8 g. Czas przebywania mieszaniny rudy chromowej i tlenku magnezu wynosił 10—20 minut co zapewniało dostateczną aktywację surowców.

Przykład III. Mieszaninę o składzie jak w przykładzie I zmielono na mokro w młynie kulowym, a aktywowano na mokro w młynie wahadłowym przy dodatku 20—50 g/t kwasu olejowego.

Po przefiltrowaniu masę kalcynowano w temperaturze 800—1100°C, tak jak w przykładzie I spieczono i przerabiano dalej.

Kształtki wypalone w temperaturze 1600°C miały gęstość 3,15—3,35 g/cm³.

Przykład IV. Mieszaninę o składzie jak w przykładzie I zmielono w młynie kulowym z dodatkiem 4% uprzednio spieczonej mieszaniny CaO i tlenku żelaza w stosunku stechiometrycznym dla żelazianu dwuwapniowego i w postaci sproszkowanej (< 0,1 mm) przerabiano tak jak w przykładzie I.

Przykład V. Wytwarzano kształtki chromomagnezytowe stosując surową rudę chromową i spiek rudy chromowej z tlenkiem magnezu przygotowany jak w przykładzie I.

Przygotowano zestaw:

50% rudy chromowej — 1—3 mm
20% spieku — 1—3 mm
30% spieku < 0,1 mm,

z którego tak jak w przykładzie I wytworzono kształtki, charakteryzujące się własnościami:

Porowatość otwarta 18—20%

Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze pokojowej — 200 kG/cm²

Ogniotrwałość pod obciążeniem 2 kG/cm² > 1700°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chromomagnezytowych wyrobów ogniotrwałych na drodze przygotowywania masy z rudy chromowej i/lub innych surowców bogatych w Cr₂O₃ i tlenku magnezu, uformowania kształtek i wypalania ich, ewentualnie uformowania niewypalanych kształtek chemicznie związanych, **znamienny tym**, że masę przygotowuje się mieszając w odpowiednim stosunku rudę chromową lub surowce bogate w Cr₂O₃ ze spiekem otrzymanym przez spieczenie znanym sposobem, najkorzystniej w stosunku 30:70 sproszkowanej rudy chromowej o wielkości ziarn < 0,1 mm z naturalnym lub syntetycznym tlenkiem magnezu i/lub surowym magnezem o wielkości ziarn < 0,1 mm, przy czym surowce dobiera się w takich proporcjach, aby zawartość Cr₂O₃ w masie nie przekraczała 40% Cr₂O₃, korzystnie 20—30%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spiek przygotowuje się przez wspólne zmielenie rudy chromowej lub surowców bogatych w Cr₂O₃ z tlenkiem magnezu i/lub surowym magnezem do wielkości ziarn < 0,1 mm, mechaniczną aktywację mieszaniny i spieczenie znanym sposobem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że mieloną na mokro lub w stanie półsuchym mieszaninę składników spieku, przed spiečeniem kalcynuje się w niskiej temperaturze, najkorzystniej w temperaturze 800—1100°C.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do mieszaniny składników spieków, podczas mielenia i aktywacji, dodaje się środków powierzchniowo czynnych.