

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60 114

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 01.XII.1966 (P 117 751)

Pierwszeństwo: 26.I.1966 Austria

Opublikowano: 15.VI.1970

Kl. 80 b, 8/04

MKP C 04 b 35/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. dr Günther Lorenz Mörtl, mgr inż. dr
Norbert SkallaWłaściciel patentu: Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesell-
schaft, Radenthein/Kärnten (Austria)Sposób wytwarzania niewypalanych ogniotrwałych kształtek
magnezytowo-chromowych i chromowo-magnezytowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niewypalanych ogniotrwałych kształtek magnezytowo-chromowych i chromowo-magnezytowych.

W niewypalanych kształtkach z tlenku magnezowego, chromitu oraz mieszanin tych składników występuje w średnich temperaturach, zwłaszcza w temperaturze 800—1100°C, mniejszy lub większy lecz wyraźny spadek wytrzymałości. Zmniejszenie wytrzymałości w średnich temperaturach następuje w wyniku tego, że istniejące początkowo w kształtkach chemiczne wiązanie nie jest już skuteczne lub jest skuteczne tylko w nie wystarczającym stopniu, a ceramiczne wiązanie nie zdążyło się jeszcze wytworzyć lub wytworzyło się jeszcze nie w pełni. Podany zakres temperatur określa się z tej przyczyny jako „strefę pośrednią”.

Znany sposób wytwarzania ogniotrwałych kształtek magnezytowo-chromowych i chromowo-magnezytowych polega na tym, że mieszaninę substancji zawierających tlenek chromu, zwłaszcza rudę chromową, z magnezylem, spieczonym tlenkiem magnezowym lub innymi naturalnymi lub syntetycznymi związkami magnezowymi, z których w czasie wypalania wydziela się MgO, formuje się na brykiety lub cegły i spieka bez stopienia w temperaturze co najmniej 1750°C.

Mieszaninę surowcową zestawia się w taki sposób, aby stosunek ilości CaO do ilości kwasu krzemowego w masie wynosił najwyżej 0,6, korzystnie

2

najwyżej 0,35, a zawartość kwasu krzemowego najwyżej 5,5%, korzystnie najwyżej 4,5%. Otrzymane w ten sposób spieki, w których nastąpiło bezpośrednie połączenie cząsteczek peryklazu i rudy chromowej, poddaje się procesowi rozdrabniania, a następnie po oddaniu środka wiążącego prasuje na kształtki. Otrzymane w ten sposób niewypalane kształtki charakteryzują się co prawda dużą ogniotrwałością, małą ścieralnością i dużą odpornością na działanie żużla, mają one jednak niewystarczającą w wielu praktycznych zastosowaniach wytrzymałość na ściskanie w temperaturze od 800 do 1000°C.

Stwierdzono, że jeśli do spieczonej i rozdrobnionej według znanego sposobu mieszaniny, zawierającej tlenek magnezu i tlenek chromu wprowadzić związek boru, a następnie z tak przygotowanej mieszaniny, po dodaniu środka wiążącego, uformować kształtki, to otrzyma się wyroby, które wykazują polepszoną wytrzymałość na ściskanie w średnich temperaturach, zwłaszcza w temperaturze od 800 do 1000°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowce zawierające tlenek chromu, zwłaszcza rudę chromową, miesza się z surowcami zawierającymi tlenek magnezu ewentualnie ze spiekaniem tlenkiem magnezowym lub innymi naturalnymi lub syntetycznymi związkami magnezu, z których w czasie wypalania wydziela się tlenek magnezu, po czym mieszaninę po uformowaniu na brykiety lub

cegiełki wypala się bez stapiania w temperaturze co najmniej 1750°C. Do spieczonej i następnie rozdrobnionej mieszaniny dodaje się związek boru w ilości 0,05—0,7% wagowych, korzystnie 0,3—0,5% wagowych licząc na B_2O_3 , i po dodaniu środków wiążących prasuje kształtki. Do spieczonego i rozdrobnionego materiału można oprócz związku boru i środka wiążącego dodać ewentualnie spieczony tlenek magnezu w ilości 35% wagowych w stosunku do składników ogniotrwałych. Uziarnienie tego komponenta powinno być tak dobrane, aby ilość ziarn poniżej 0,12 mm wynosiła 2—8% wagowych, korzystnie 3—5% wagowych w stosunku do składników ogniotrwałych. Ilości składników mieszaniny surowcowej są tak dobrane, aby stosunek ilości CaO do ilości kwasu krzemowego w materiale spiekany i w kształtkach wynosił najwyżej 0,6, korzystnie 0,35, zawartość kwasu krzemowego powyżej 5,5%, a zawartość wapna nie więcej niż 3%, korzystnie nie więcej niż 1,5%.

Przy wytwarzaniu materiału spiekane w postaci brykietów stosuje się zawierające tlenek magnezu surowce o uziarnieniu 0—0,2 mm, a w przypadku formowania cegieł uziarnienie tych surowców wynosi 0—5 mm, korzystnie 0—3 mm. Surowce zawierające tlenek chromu powinny zawierać co najmniej 65% wagowych ziarn powyżej 0,12 mm.

Szczególnie korzystne wyniki otrzymuje się, gdy spieczony materiał zostaje rozdrobniony tak, aby jego część gruboziarnista była złożona z ziarn o wielkości 0,3—3 mm, a część drobnoziarnista z ziarn poniżej 0,12 mm.

Jako związki boru stosuje się kwas borowy, boraks, borany magnezu oraz wapnia.

Sposób według wynalazku objaśniono za pomocą niżej podanych przykładów. Dla porównania podano wyniki prób wytrzymałości w strefie pośredniej w temperaturze 800 i 1000°C kształtek magnezytowo-chromowych i chromowo-magnezytowych ze spieków bez dodatku związków boru. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

	Wytrzymałość na ściskanie w kg/cm^2
Po 24-godzinnym ogrzewaniu kształtek w temperaturze 800°C	80—90
Po 4-godzinnym ogrzewaniu kształtek w temperaturze 1000°C	180—200

Przykład I. Jako materiał wyjściowy zastosowano spiek składający się z około 30% tureckiej rudy chromowej zawierającej 50,1% Cr_2O_3 , 3,2% SiO_2 i 0,4% CaO , oraz 70% magnezytu flotacyjnego. Wyprodukowano następującą mieszaninę:

67 kg jednoczesnego spieku o wielkości ziarna — 0,3—3 mm = 64,08% wagowych

28 kg jednoczesnego spieku o wielkości ziarna — poniżej 0,12 mm = 26,83% wagowych

5 kg magnezytu spieczonego o wielkości ziarna — poniżej 0,12 mm = 4,76% wagowych

0,75 kg kwasu borowego = 0,72% wagowych

1,00 kg wysuszonego ługu posiarzynowego = 1,43% wagowych

2,29 kg ługu kizerytowego ($29^\circ Be$) = 2,18% wagowych

104,04 kg = 100,00% wagowych

Stosowany magnezyt spieczony zawierał 2,9% SiO_2 , 4,0% Fe_2O_3 , 1,0% Al_2O_3 , 1,8% CaO i 90,3% MgO .

Mieszanina zawierała:

SiO_2 2,34%
 Fe_2O_3 6,68%
 Al_2O_3 3,59%
 Cr_2O_3 13,16%
 CaO 1,26%
 MgO 70,42%
 B_2O_3 0,42%

Strata prażenia 1,13%

Otrzymane kształtki charakteryzowały się następującymi własnościami:

Wytrzymałość na ściskanie na zimno 475 kg/cm^2
 Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 800°C 212 kg/cm^2
 Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 1000°C 353 kg/cm^2
 Wytrzymałość na ściskanie na zimno po wypaleniu w temperaturze 1550°C 710 kg/cm^2
 Ogniotrwałość pod obciążeniem t_m (ściśnięcie próbki o 0,3 mm) — powyżej 1700°C

Wartość wytrzymałości w strefie pośredniej w temperaturach 800 i 1000°C badano po ogrzewaniu kształtek w ciągu 24 godzin w temperaturze 800°C, lub w ciągu 4 godzin w temperaturze 1000°C. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

Otrzymana wartość wytrzymałości na ściskanie na zimno, określona po wypaleniu w piecu tunelowym w temperaturze 1550°C wskazuje, że cenne właściwości materiału spiekane nie uległy pogorszeniu w wyniku zastosowania niewielkich ilości związku boru.

Przykład II. Zastosowano jednoczesny spiek składający się z 45% tureckiej rudy chromowej i 55% (w odniesieniu do wahań w wyniku straty z prażenia) magnezytu. Kształtki wytworzono z masy o następującym składzie:

67 kg jednoczesnego spieku o wielkości ziarna — 0,3—3 mm = 64,11% wagowych

28 kg jednoczesnego spieku o wielkości ziarna — 0,3—3 mm = 26,83% wagowych

na — poniżej 0,12 mm	= 26,76% wagowych
5 kg magnezytu spieczonego o wielkości ziarna — poniżej 0,12 mm	= 4,78% wagowych
0,5 kg kwasu borowego (odpowiada 0,28% B_2O_3)	= 0,48% wagowych
1,5 kg wysuszonego ługu posiaraczynowego	= 1,43% wagowych
2,55 kg ługu kizerytowego ($29^\circ Be$)	= 2,44% wagowych
104,55 kg	100,00% wagowych

Spieczony magnezyt miał taki sam skład jak podano w przykładzie I.

Mieszanina zawierała:

SiO_2	3,3%
Fe_2O_3	8,7%
Al_2O_3	7,4%
Cr_2O_3	20,3%
CaO	0,8%
MgO	57,2%
B_2O_3	0,28%
Strata prażenia	2,2%

Otrzymane kształtki charakteryzowały się następującymi właściwościami:

Wytrzymałość na ściskanie na zimno	723 kG/cm ²
Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 800°C	185 kG/cm ²
Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 1000°C	390 kG/cm ²
Wytrzymałość na ściskanie na zimno po wypaleniu w temperaturze 1550°C	640 kG/cm ²
Ogniotrwałość pod obciążeniem t_m (ściśnięcie próbki o 0,3 mm)	powyżej 1700°C

Przykład III. Zastosowano spiek otrzymany z filipińskiej rudy chromowej (około 30% Cr_2O_3) i około 70% magnezytu flotacyjnego. Skład mieszaniny zastosowanej do wytworzenia kształtek był identyczny jak skład mieszaniny w przykładzie II.

Mieszanina zawierała:

SiO_2	3,28%
Fe_2O_3	8,71%
Al_2O_3	12,66%
Cr_2O_3	15,62%
CaO	1,21%
B_2O_3	0,28%
MgO	56,74%
Strata prażenia	1,5%

Otrzymane kształtki charakteryzowały się następującymi właściwościami:

Wytrzymałość na ściskanie na zimno	672 kG/cm ²
Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 800°C	445 kG/cm ²
Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 1000°C	560 kG/cm ²
Wytrzymałość na ściskanie na zimno po wypaleniu kształtek w temperaturze 1550°C	795 kG/cm ²
Wytrzymałość pod obciążeniem t_m (ściśnięcie próbki o 0,3 mm)	powyżej 1700°C

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niewypalanych ogniotrwałych kształtek magnezytowo-chromowych i chromowo-magnezytowych na drodze spiekania bez stopienia, w temperaturze co najmniej 1750°C, uformowanej mieszaniny, składającej się z surowców zawierających tlenek chromu, zwłaszcza z rudy chromowej i z surowców zawierających tlenek magnezu jak magnezyt, spiekany tlenek magnezu lub inne naturalne lub syntetyczne związki magnezu wydzielające w czasie wypalania tlenek magnezowy, kolejnego rozdrobnienia spieku i uformowania go na kształtki z dodatkiem środka wiążącego i ewentualnie spieczonego tlenku magnezu, **znamienny tym**, że do rozdrobnionego spieku dodaje się związek boru w ilości 0,05—0,7% wagowych, korzystnie 0,3—0,5% wagowych licząc na B_2O_3 .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdrobniony spieczony materiał składa się z frakcji gruboziarnistej o wielkości ziarna 0,3—3 mm i frakcji drobnoziarnistej o wielkości ziarna poniżej 0,12 mm.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że do rozdrobnionego spieczonego materiału dodaje się spieczony tlenek magnezu w ilości do 35% wagowych w stosunku do składników ogniotrwałych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że do rozdrobnionego spieczonego materiału wprowadza się spieczony tlenek magnezu o wielkości ziarna poniżej 0,12 mm w ilości 2—8% wagowych korzystnie 3—5% wagowych, licząc na składniki ogniotrwałe.

5. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że składniki ogniotrwałe tak się dobiera aby stosunek CaO do kwasu krzemowego w spieku wynosił poniżej 0,6 korzystnie poniżej 0,35.

6. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że składniki ogniotrwałe tak się dobiera aby zawartość kwasu krzemowego w spieku wynosiła najwyżej 5,5% korzystnie najwyżej 3,5%, a zawartość CaO najwyżej 3%, korzystnie najwyżej 1,5%.