



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.VII.1966 (P 115 679)

Pierwszeństwo: 22.VII.1965 Austria

Opublikowano: 25.II.1969

Kl. 80 b, 8/01

MKP C 04 b 35/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Georg Bouvier, inż. Erich Kaltner

Właściciel patentu: Veitscher Magnesitwerke-Actien-Gesellschaft, Wiedeń (Austria)

Sposób wytwarzania spieku z tlenku magnezowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieczonego tlenku magnezowego, stanowiącego podstawowy materiał do wytwarzania wyrobów ogniotrwałych, zwłaszcza mas ubijanych lub kształtek.

Do wykładania obmurzy urządzeń cieplnych stosowanych do wytapiania stali w atmosferze tlenu lub do świeżenia stali tlenem stosuje się między innymi magnezytowe wyroby ogniotrwałe. Trwałość tych wyrobów zależy od jakości surowca użytego do ich wytwarzania, to znaczy od jakości użytego spieczonego magnezytu. Wskaźnikiem dobrej jakości spieczonego magnezytu jest jego wysoka gęstość i niska porowatość, które uzyskuje się wtedy, gdy proces spiekania surowego magnezytu prowadzi się tak, aby w spieczonym magnezyzie osiągnąć wysoki stopień krystalizacji peryklazu i duże jego kryształy. Znane sposoby wytwarzania spieczonego magnezytu polegają na wypalaniu surowego magnezytu w temperaturze 1600—1800°C. Tak otrzymane spieki magnezytowe zawierają jednak kryształy peryklazu o małej średnicy, wynoszącej przeciętnie 20—40 mikronów, w wyniku czego otrzymany spiek ma stosunkowo małą gęstość i dużą porowatość.

Stwierdzono, że stosując jako surowiec krystaliczny magnezyt o ściśle określonej zawartości MgO i Fe_2O_3 oraz prowadząc proces wypalania w temperaturze wyższej niż w sposobach znanych,

2

otrzymuje się spiek magnezytowy przewyższający jakością spieki wytwarzane sposobami znanymi.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowy, krystaliczny magnezyt, który w przeliczeniu na substancję wolną od składników ułatwiających się podczas prażenia zawiera w stosunku wagowym co najmniej 85%, a korzystnie co najmniej 90% MgO oraz nie więcej niż 6%, a korzystnie nie więcej niż 4,5% Fe_2O_3 , albo produkt otrzymany przez wstępne prażenie wspomnianego 5
wyżej magnezytu surowego, spieka się w temperaturze co najmniej 1900°C, a korzystnie wyższej niż 2100°C. W celu otrzymania tak wysokiej temperatury korzystnie jest zamiast powietrza do spalania doprowadzać gazowy tlen. Proces spiekania 10
prowadzi się bez stopienia aż do otrzymania spieku o budowie krystalicznej i o przeciętnej średnicy kryształów peryklazu wynoszącej co najmniej 60, a korzystnie co najmniej 75 mikronów 15
oraz o porowatości pozornej wynoszącej nie więcej niż 7, a korzystnie nie więcej niż 4% objętościowych. 20

Kształtki ogniotrwałe, wytwarzane znanymi metodami ze spieku otrzymanego sposobem według 25
wynalazku, charakteryzują się stałością objętości w bardzo wysokich temperaturach, co ma duże znaczenie przy stosowaniu ich w wysokotemperaturowych procesach metalurgicznych. Poza tym kształtki te są bardzo odporne na działanie żużli i pyłów. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że 30

w miarę powiększania kryształów peryklazu maleje powierzchnia ulegająca działaniu żużli i pyłów. Spiek otrzymany sposobem według wynalazku przez spieknięcie bez stapiania można pod względem właściwości technicznych porównać z produktem otrzymywanym przez stapianie tlenku magnezu o odpowiednim składzie w elektrycznym piecu łukowym.

Spiek wytwarza się sposobem według wynalazku korzystnie w znanych piecach szybowych, doprowadzając zamiast powietrza do spalania gazu tlen. Jako materiał wyjściowy stosuje się zwłaszcza krystaliczne magnezyty o określonych właściwościach, jak również magnezję otrzymywaną z wody morskiej. W drugim przypadku jednak trudniej jest uzyskiwać dużej wielkości kryształy peryklazu i jest to możliwe tylko przy użyciu specjalnych dodatków, na przykład tlenku żelaza. Zanieczyszczenia zawarte w surowcu wpływają niekorzystnie na jakość wytwarzanego spieku, a ponieważ z surowca magnezytowego wypalanego w wysokiej temperaturze, na przykład w temperaturze 2200°C, nie można już usunąć zanieczyszczeń, przeto należy je usuwać z surowego magnezytu przed jego wypaleniem w wysokiej temperaturze. Dlatego celowe jest stosowanie wyjściowego materiału magnezytowego uzyskanego na drodze flotacji lub za pomocą innych metod przygotowawczych stosowanych przed spiekaniem, jak na przykład metody przelewowo-osadowej.

Spiek stanowi składnik zasadniczy, dla wyrobów ogniotrwałych przy czym oprócz niego można stosować składniki dodatkowe, zwłaszcza rudę chromową w ilości do 30% wagowych lub odpowiednią ilość tlenku chromu.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach. Wymieniona w tych przykładach przeciętną średnicę kryształów peryklazu, będącą miarą wielkości kryształów, określono na podstawie wyników szlifowania powierzchni. Do tego celu stosowano pomiar mikroobrazów szlifów za pomocą przyrządu TGZ 3 firmy Carl Zeiss, Oberkochen, Niemiecka Republika Federalna, umożliwiającego ustalanie wielkości cząsteczek według metody koła. Metoda ta polega na tym, że na szlifowanej powierzchni mierzy się rozpoznawalne średnie wielkości co najmniej 1000 poszczególnych kryształów, a w zależności od materiału korzystnie 2000—4000 kryształów i z otrzymanych wyników wyprowadza następnie wszystkie zasadnicze wskaźniki, to jest ogólną przeciętną średnicę kryształów, stopień ich rozproszenia i inne. Rozkład średniej wielkości ziaren można też przedstawić graficznie.

Należy zauważyć, że określone w ten sposób wartości nie odpowiadają rzeczywistym wielkościom ziaren lub kryształów, mierzonym w luźnym skupieniu, lecz odpowiadają każdorazowo przypadkowym płaskim przekrojom przez zwartą strukturę zespołu kryształów. Dlatego tak otrzymane wyniki odbiegają z dwojakich względów od rzeczywistych warunków. Po pierwsze kryształy nie są przecinane, względnie są rzadko przecinane w odpowiadającym im środku kuli, na skutek

czego jeżeli próbki traktuje się w przybliżeniu jako model kulowy, uzyskuje się wartości średnie o około 20% niższe. Po drugie, prawdopodobieństwo właściwego scharakteryzowania całego kryształu za pomocą przypadkowo prowadzonego płaskiego przekroju przez szlif jest tym większe, im większy jest dany kryształ (problem trafienia według rachunku prawdopodobieństwa). Z tych też względów wyniki są tym właściwsze, im większa jest szerokość rozproszenia w rozkładzie kryształów. Te okoliczności nie miałyby wpływu tylko w przypadku monostruktury ziarna.

Przeliczenie na warunki rzeczywiste, które dla rozdziału wielkości ziaren według metody podziału na równoległe klasy jest możliwe w ogóle tylko w przybliżeniu, nie jest jednak wcale konieczne dla porównawczej oceny wyników.

Podana w przykładach ogniotrwałość pod obciążeniem oznacza odporność na wysoką temperaturę. Określa się ją w ten sposób, że badaną próbkę o średnicy 50 mm i wysokości 50 mm pod obciążeniem 2 kp/cm² ogrzewa się według założonego programu i rejestruje rozszerzanie się próbki. Temperaturę, w której próbka kurczy się o 0,3 mm w porównaniu z wielkością maksymalnego rozszerzenia się oznacza się symbolem ta, zaś temperaturę w której następuje rozłamanie próbki, oznacza się symbolem tb. Ogrzewanie prowadzi się do temperatury 1750°C i następnie przerywa nawet jeżeli nie nastąpiło rozłamanie próbki.

Przykład I. Jako produkt wyjściowy zastosowano krystaliczny surowy magnezyt oczyszczony przez flotację z niepożądanych domieszek. Skład flotowanego surowca magnezytu w przeliczeniu na substancję nie zawierającą składników ułatwiających się przy wypalaniu jest następujący:

SiO ₂	0,8%
Fe ₂ O ₃	3,8%
Al ₂ O ₃	0,4%
Mn ₂ O ₄	0,3%
CaO	2,9%
MgO	91,7%

Surowy magnezyt zmielono i zmieszano ze środkami wiążącymi po czym sprasowano za pomocą pras walcowych na brykiety. Brykiety z surowego magnezytu wstawiono do pieca szybowego i wypalono w temperaturze 2200°C, doprowadzając tlen zamiast powietrza. Otrzymano spiek o ciężarze właściwym 3,4 g/cm³, pozornej porowatości 3,8% i średniej wielkości kryształów peryklazu 88 mikronów, a maksymalnej 317 mikronów. Spiek ten rozdrobniono i sklasyfikowano według wielkości ziarna. Następnie z ziaren tych o następującym uziarnieniu wytworzono cegły:

50% ziarna	2,0—5,0 mm
20% „	0,7—2,0 mm
10% „	0—0,7 mm
20% „	0—0,1 mm

Jako środek wiążący zastosowano 2% wagowych kwasu siarkowego o gęstości 26° Be i 2% wago-

wych wody. Ciśnienie tłoczenia wynosiło około 1100 kp/cm². Te chemicznie związane cegły z płaszczem blaszanym miały następujące właściwości:

Po osuszeniu:

ciężar właściwy	3,00 g/cm ³
porowatość	10,5% objętościowych
wytrzymałość	
w temperaturze pokojowej	590 kp/cm ²
wytrzymałość	
w temperaturze 1100°C	225 kp/cm ²
ogniotrwałość	
pod obciążeniem	ta > 1750°C
	tb > 1750°C

Po wypaleniu w temperaturze 1000°C:

ciężar właściwy	2,99 g/cm ³
porowatość	17,0% objętościowych
wytrzymałość	
w temperaturze	
pokojowej	177 kp/cm ²

Po wypaleniu w temperaturze 1650°C:

skurcz liniowy	1,3%
skurcz objętościowy	2,7%

Cegły otrzymane w ten sposób wbudowano w boczne ściany elektrycznych pieców łukowych i w ściany palenisk pieców Siemens-Martina. Na podstawie wielu badań stwierdzono, że uzyskuje się poprawę trwałości wymurówki w stosunku do wymurówek z cegieł wytworzonych w znany sposób średnio o około 20—40%.

Przykład II. Z masy wytworzonej w sposób opisany w przykładzie I wytworzono kształtki i wypalono je w piecu tunelowym w temperaturze około 1650°C. Po wypaleniu cegły poddano w sposób znany działaniu ciekłego nośnika węgla (na przykład smoły węglowej). Przed nasyceniem nośnikiem węgla cegły te miały następujące właściwości:

ciężar właściwy	2,97 g/cm ³
porowatość	16,8% objętościowych
wytrzymałość	
w temperaturze	
pokojowej	550 kp/cm ²
ogniotrwałość	
pod obciążeniem	ta > 1750°C
	tb > 1750°C

Po nawilżeniu nośnikiem węgla pozostała porowatość wynosiła już tylko około 0,9% objętościowych. Tak wytworzone cegły nadają się szczególnie jako wykładzina konwertorów z dmuchem tlenowym i wykazują w tych urządzeniach wyraźnie większą trwałość niż cegły znane o mniej więcej podobnym składzie.

Przykład III. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, ale stosując zamiast 10% wypalanego magnezytu o uziarnieniu 0—0,7

mm rudę chromową o uziarnieniu 0,7—2,0 mm, otrzymano kształtki związane chemicznie i wyposażone w blachy zewnętrzne i wewnętrzne. Kształtki te miały następujące właściwości:

5

Po wysuszeniu:

ciężar właściwy	2,97 g/cm ³
porowatość	13,5% objętościowych
wytrzymałość w tempe-	
raturze pokojowej	475 kp/cm ²
wytrzymałość w tempe-	
raturze 1100°C	245 kp/cm ²
ogniotrwałość pod ob-	
ciążeniem	ta > 1700°C
	tb > 1750°C

Po wyżarzeniu w temperaturze 1000°C:

ciężar właściwy	2,33 g/cm ³
porowatość	19,4% objętościowych
wytrzymałość w tempe-	
raturze pokojowej	153 kp/cm ²

Po wypaleniu w temperaturze 1650°C:

skurcz liniowy	1,1%
skurcz objętościowy	1,6%

Cegły te wbudowano do sklepienia pieców Siemens-Martina pracujących bardzo intensywnie przy doprowadzeniu dużych ilości tlenu. W porównaniu z cegłami znanymi o podobnym składzie wykazały trwałość większą o 25—50%. Podobnie korzystne wyniki uzyskano po zabudowaniu tych cegieł w bocznych ścianach elektrycznych pieców łukowych.

Przykład IV. Jako materiał wyjściowy zastosowano nie surowy magnezyt poflotacyjny, lecz ubogi w żelazo, kryptokrystaliczny magnezyt surowy. Ten surowy magnezyt, mający w przeliczeniu na substancję bez składników ulatniających się podczas wypalania następujący skład:

SiO ₂	1,0%
Fe ₂ O ₃	0,3%
Al ₂ O ₃	0,2%
CaO	2,8%
MgO	95,7%

spiekano w piecu szybowym w temperaturze 2100—2300°C przy użyciu gazowego tlenu zamiast powietrza. Właściwości tak otrzymanego spieku były następujące:

ciężar właściwy	3,46 g/cm ³
pozorna porowatość	1,2% objętościowych
średnia wielkość	
kryształów peryklazu	65 mikronów
maksymalna wielkość	
kryształów peryklazu	230 mikronów

Z tak wykonanego spieku magnezytowego wytworzono w sposób analogiczny do podanego w

przykładzie II cegły palone i nasyczone węglem. Te cegły miały przed nawęglaniem następujące właściwości:

ciężar właściwy	2,92 g/cm ³
porowatość	17,6% objętościowych
wytrzymałość w temperaturze pokojowej	385 kp/cm ²
ogniotrwałość pod obciążeniem	ta > 1750°C
	tb > 1750°C

Porowatość cegieł nasyconych następnie nośnikiem węgla wynosiła 1,1% objętościowych. Jak wykazały liczne próby, otrzymane w ten sposób kształtki nadają się szczególnie jako wykładzina pieców „Kaldo” oraz tygli „LD”.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spieku z tlenku magnezowego, stanowiącego podstawowy materiał do wyrobu ogniotrwałych mas do ubijania lub kształtek, **znamienny tym**, że krystaliczny magnezyt surowy, który w przeliczeniu na substancję wolną od składników ulatniających się podczas prażenia zawiera w stosunku wagowym co najmniej 85%, a korzystnie co najmniej 90% MgO oraz nie więcej niż 6%, a korzystnie nie więcej niż 4,5% Fe₂O₃, albo półprodukt otrzymany przez wstępne prażenie wspomnianego wyżej surowego magnezytu, nie dopuszczając do stopienia spieka się w temperaturze co najmniej 1900°C, a korzystnie wyższej niż 2100°C, aż do otrzymania spieku o budowie krystalicznej i o przeciętnej średnicy kryształów peryklazu wynoszącej co najmniej 60, a korzystnie co najmniej 75 mikronów oraz o porowatości pozornej wynoszącej nie więcej niż 7, a korzystnie nie więcej niż 4% objętościowych.