

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 80 (6)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1939.

## PATENTNI SPIS BR. 15094

**Österreichisch Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft,  
Radentheim, Nemačka.**

Postupak za spravljanje u vatri postojanih proizvoda.

Prijava od 26 aprila 1938.

Važi od 1 februara 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 28 aprila 1937 (Austrija).

Pronalazak se odnosi na spravljanje u vatri postojanih proizvoda, naročito kalupljenih opeka, iz mešavina hromne gvozdene rude (hromita) sa u manjem iznosu količinama magnezije, naročito sintermagnezita. Postupak daje proizvode, koji u sebi u izvršnoj meri udružuju postojanost u vatri na pritisak, postojanost prema promenama temperature i sposobnost za otpor protiv hemijskih uticaja i pri tome imaju otpornost na pritisak u hladnom stanju, koji za. dovoljava sve zahteve.

Ciste opeke iz hromita su pri velikoj otpornosti na pritisak u hladnom stanju otporne kako protiv kiselih, tako i protiv baznih zgura, zbog čega se upotrebljuju kao gradivni materijali za peći poglavito za stvaranje neutralne zone između kiselih i baznih opeka; ali pri tome opeke iz hromita imaju malu postojanost prema pritisku u vatri i prema promenama temperature. Nadenno je, da se postojanost prema pritisku u vatri osnovne mase hromita može povećati dodatkom sitno usitnjene magnezije i da se ovim povećava i postojanost prema promenama temperature. Ali da bi se na ovaj način postiglo osetno povećanje postojanosti prema promenama temperature, mora dodata količina magnezije biti tako velika, da se usled bazne prirode magnezije postojanost opeka protiv kiselih uticaja osetno smanjuje. Dalje dodatak magnezije ka hromitu već u malim količinama utiče u veoma nepovoljnom pravcu na otpornost mase prema pritisku u hladnom stanju. Urednim ogledima sa mešavinama hromita i

magnezita, počinjući sa 10% i završavajući sa 90%, utvrđeno je, da krivulja otpornosti na pritisak u hladnom stanju strmo opada već u samom početnom delu, a po tome do preko odnosa 50:50 se pruža skoro vodoravno, da bi se zatim ponovo pela. Ova činjenica objašnjava, zašto su dugo ostajali bez uspeha ogledi za spravljanje hromno-magnezijevih opeka, koje približno ravnomerno odgovaraju različitim zahtevima koji se postavljaju masama koje su postojane u vatri.

Išlo se različitim putevima, da bi se po mogućnosti proizvelo izjednačenje međusobno suprotnih uslova.

Tako je na osnovu pretpostavke, da se povoljan uticaj dodatka magnezije ka hromitnoj osnovnoj masi zasniva na tome, što ovaj bazni oksid otklanja slobodnu silicijumovu kiselinu bezvrednog kamena (ganga) hromita i u sistemu  $MgO \cdot SiO_2$  postojeće nisko topljive silikate prevodi u magnezijumom bogatije silikate sa višom tačkom topljenja, učinjen predlog, da se hromnoj rudi dodaje toliko fino usitnjenog  $MgO$ , koliko je na osnovu prethodnog hemijskog i petrografskog ispitivanja upravo dovoljno, da se silikati bezvrednog kamena bez obrazovanja u vodi rastvorljivog magnezijum-hromata pretvore u ortosilikat  $2MgO \cdot SiO_2$ , forsterit, za šta treba da su dovoljne količine koje su uopšte nalaze iznad 12,5 prvenstveno između 17 do 25%. Pri tome treba hromna ruda, po ovom predlogu, da se prethodnoo peče prvenstveno u mešavini sa jednim delom ili sa ukupnom količinom ma-





gnezije koja treba da se dodaje, pri višoj temperaturi (korisno 1760—1870° C) (Seil, britanski patentni spis br. 409.130). Da bi se proizveo uticaj fino usitnjene magnezije na silikate hromitne osnovne mase pri nižim temperaturama (n. pr. 1427° C), bilo je dalje preporučivano dodavanje ka hromitu poznatih sredstava za topljenje (mineralizatora) kao boraksa, fluorita, borne kiseline, i „kalemljenje“ mase kristalima forsterita (Harvey, U. S. A. Patentni spis br. 2,053.146). Ovi postupci nisu jednostavni i stoga su skupi.

Samom prijaviocu je pre izvesnog vremena uspeo, da proizvede veoma postojane prema promenama temperature i veoma postojane u vatri hromno-magnezijeve opeke dovoljnomo otpornošću prema pritisku u hladnom stanju sa u manjem iznosu količinama fino usitnjene magnezije, time, što je ova mera bila vezana sa izvesnom određenom zrnastom strukturom. Po ovom postupku (vidi britanski patentni spis br. 435.448) služi za odnose veličina zrna pravilo, da se smeša iz sitnih zrna veličine delića ispod 200  $\mu$  (korisno ispod 100  $\mu$ ) i iz grubih zrna u veličini delića iznad 1000  $\mu$  ili uz dodatak srednjih zrna obrazuje na taj način, što odnos sitnih zrna prema srednjim zrnima i prema grubim zrnima odgovara graničnim vrednostima (20 do 40) : (15 do 25) : (35 do 65), ili se kod izostanka srednjih zrna tako ostvaruje, da odnos sitnih zrna prema grubim zrnima odgovara graničnim vrednostima (20 do 40) : (80 do 60).

Nastavljeni rad istraživanja je sad doveo do novih saznanja, koja omogućuju, da se postignu veoma povoljni rezultati ovog postupka na još jednostavniji način. Dalje izvođenje se sastoji u tome, što se kod spravljanja hromno-magnezijeovih opeka iz kakve mešavine hromita sa po iznosu manjom količinom magnezije, čija se glavna količina unosi u mešavinu u fino usitnjenom obliku (prvenstveno kao veoma sitan prah), praktično izbegava prisustvo hromitnog sitnog praha u smeši. Na osnovu ovih novih saznanja je dovoljno, da se iz mlevene hromne rude, koja sadrži sve veličine zrna od 0—3,0 mm ili i preko toga, izdvoji jedna grupa, koja dopire bar do veličine zrna od 0,1 mm i ne prelazi preko veličine zrna od 0,8 mm. Svako dalje odvajanje rude po veličini zrna postaje izlišno kod održavanja ovog uslova. Bitnost pronalaska se dakle sastoji u tome, da se kod sastavljanja smeše iz mešavine hromita (hromitnih gvozdениh ruda) sa po iznosu manjom količinom magnezije :

a) glavna količina magnezije unosi u mešavinu u fino usitnjenom obliku (prvenstveno kao veoma sitan prah),

b) prisustvo hromitnog sitnog praha e-

ventualno ispod 0,1 do najviše 0,8 mm u smeši praktično izbegava.

U starijim spisima o spravljanju magnezijevih opeka iz kakve mešavine grublje mlevenog materijala sa magnezijevim sitnim prahom nalazi se višestruko ustanovljavanje, da dejstva dodatka magnezije postaju uvek sve povoljnija sa povećavajućim se stepenom finoće magnezije, do koloidnog disperziteta. Ovo opažanje važi i za ovaj postupak, kao što je ovo uostalom po sebi razumljivo za reakcije, koje treba da se vrše u čvrstoj (t.j. ne topljeno tečnoj) fazi. Magnezija koja treba da se dodaje se stoga podesno daljim usitnjavanjem pretvara u veoma sitan prah.

Pri inače veoma povoljnim uslovima ima već uklanjanje hromitne frakcije 0—0,1 mm dobre posledice koje su vredne pažnje. Uopšte se pri istoj ostajućoj količini dodatka magnezije znatno poboljšava postojanost prema promenama temperature, poglavito u odnosu na pravilnost rezultata, ako je gornja granica izdvojene hromitne frakcije pomešana do 0,15 mm. Ali se ovde treba da ima u vidu, da otpornost prema pritisku u hladnom stanju sve više i više opada sa penjanjem gornje granice izdvajane hromitne frakcije. Dakle i u ovom pogledu treba da se traži izjednačenje između dva međusobno suprotna uslova. Ipak je i kod potpunog uklanjanja hromitne frakcije 0—500  $\mu$  otpornost na pritisak u hladnom stanju još zadovoljavajuća. I usled stepena finoće dodate magnezije, naročito srazmernog uдела veoma sitnih delića, se odlučujući utiče na otpornost na pritisak u hladnom stanju. Ako u dodatoj magneziji nedostaje dovoljna količina delića ispod 0,06 mm (da bi se dala izvesna polazna tačka), to opada otpornost na pritisak u hladnom stanju, i kad se izdvojena hromitna frakcija prema gore preseca već kod 0,1 mm.

Naročita dejstva, koja pripadaju novomeri u vezi sa dodatkom sitno usitnjene magnezije ka hromitnoj osnovnoj masi, dolaze takode do važnosti, ako dodate količine magnezije nisu dovoljne, da se sa ranijim postupcima postignu očigledno bolji rezultati, kao na primer kod dodatka magnezije, koji iznosi samo 10 od sto od ukupne količine. Najpovoljniji sastav odgovara, kao što je ovo bio slučaj i kod prvobitnog postupka, odnosu od 20 do 40 delova magnezije prema 80 do 60 delova hromita. Ako se smanji udeo magnezije ispod 20%, to postojanost prema promenama temperature već osetno opada. Najpovoljnija se količina magnezije, koja zavisi od različitih okolnosti, a naročito i od sastava hromita, podesno iznalazi ogledom.



Magnezija se spravlja pečenjem sirovih magnezita do sinterovanja na način koji je uobičajen za proizvodnje sintermagnezita, i to prvenstveno iz kalcijum oksidom siromašnih magnezita (0,5 do 2,5% CaO). Umesto sintermagnezije može biti upotrebljena i topljena magnezija. Od hromita su podjednako tvrde vrste rude hromnog gvožđa, čija se sadržina  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nalazi približno između 38 do 50%. Hromom bogatije vrste pak samo usled svoje više cene dolaze manje u obzir. Postupak omogućuje, da se hromit preradi sa veoma povoljnim rezultatima u nepečenom stanju; ali se time ne isključuje prethodno pečenje hromita.

Prisnim mešanjem nepečenog hromitnog mlevenog materijala sa magnezijevim sitnim prahom dobivena masa se po dodatku vode, eventualno uz saupotrebu kakvog vezujućeg sredstva uobličiti, suši i najzad se peče pri temperaturama između 1400 i 1600°. Kao vezujuće sredstvo može biti upotrebljena sulfatna lužina-otpadak, melasa, dekstrin ili proizvoljno drugo obično upotrebljavano organsko vezujuće sredstvo ili kakvo anorgansko vezujuće sredstvo, kao vođeno staklo (u vodi rastvorljivi natrijev ili kalijev silikat), magnezijum sulfat ili t. sl.

U francuskom patentnom spisu br. 800.522 su opisane opeke iz hromita i magnezije, koje sadrže 50—90 delova, prvenstveno 50—70 delova, hromita i 10—50 delova, prvenstveno 30—50 delova, magnezita, pri čemu se magnezit unosi u smešu kao fini prah, eventualno delimično kao grubo zrno, a hromit se unosi u smešu samo kao grubo zrno. Gornja granica veličine zrna sitnoga praha treba da se nalazi kod 0,5 mm, dok grubo zrno treba da obuhvati veličine delića od 1 do 5 mm.

Od ovog se poznatog postupka razlikuje postupak po pronalasku time, što su sastavljanje smeše iz pretežnih količina hromita i unošenje glavne količine magnezije u fino usitnjenom obliku (daleko ispod 0,5 mm, prvenstveno kao veoma sitan prah) prinudni uslovi, a pre svega time, što se iz hromitnog mlevenog materijala veličine zrna izdvajaju samo do izvesne gornje granice, koja se ne nalazi iznad 0,8 mm, a prvenstveno ne dostiže 0,5 mm.

Značaj gornje granice od 0,8 mm za izdvajanje frakcije hromita proizilazi iz priloženog diagrama, koji pokazuje promene za masu koja se sastoji iz 70% hromita i 30% magnezita, a koje nastaju u pogledu na postojanost prema promenama temperature i u pogledu otpornosti na pritisak u hladnom stanju pri postupnom povećanju gornje granice zrna izdvojene hromitne frakcije. Iz ovoga se vidi, da kod hromitne vrste, koja je bila upotrebljena za ove oglede (prema a-

nalizi je ova vrsta hromita sadržala sledeće sastojke:  $\text{SiO}_2$  4,29%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  16,75%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22,12%;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  39,21%;  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  0,19; CaO 0,10%; MgO 15,70% i gubitak usled žarenja je bio 1,64%) odmah od samog početka strmo opadajuća otpornost na pritisak u hladnom stanju dostiže svoju najnižu vrednost, ako gornja granica veličine zrna izdvojene frakcije hromita iznosi približno 1 mm. S druge strane se pokazuje, da postojanost prema promeni temperature već dostiže svoju maksimalnu vrednost, ako gornja granica iznosi 0,2 mm ili se nalazi u blizini 0,2 mm, i pri daljem porastu ove gornje granice se više ne povećava. (Primećuje se, da su svi ovde u pitanju ogledi obustavljeni, pošto je opeka izdržala bez oštećenja 70 naglih hlađenja. Tako krivulja pokazuje pri kojoj se tački ovo stanje postiže. Upoređivanje preko 70 nisu vršena, jer im se ne pripisuje neki značaj po rad.) Povoljni uslovi dakle leže u oblasti ispod 0,8 mm, pri čemu se ima dovoljno razloga, da se ostane u najnižem delu ove oblasti, jer postupak postaje u toliko ekonomiji, u koliko se manje mora izdvajati hromita i jer uz to sve više i više opada otpornost na pritisak u hladnom stanju, u koliko se ide više prema gore sa gornjom granicom veličine zrna izdvajanjem udela hromita.

Mogu se po postupku korisno izradivati i hladno vezane, nepečene hromno-magnezijske opeke.

Primer 1. — Iz mlevene hromne gvozdene rude, koja sadrži sve veličine zrna od 0—3,0 mm, se uklanja grupa zrna između 0—0,1 mm. Od preostalog mlevenog materijala se 70 od sto prisno meša sa 30 od sto sitnoga praha sintermagnezita, koji se dobija daljim usitnjavanjem frakcije 0—0,1 mm u kakvom cevastom mlinu. Analiza zrna jednog takvog magnezita pomoću odabirača vazdušnom strujom od Gonell-a pokazuje n. pr. sledeći rezultat:

| mm           | Procenti :   |
|--------------|--------------|
| 0 — 0,005    | 9,75         |
| 0,005 — 0,01 | 18,40        |
| 0,01 — 0,02  | 17,60        |
| 0,02 — 0,04  | 33,40        |
| 0,04 — 0,06  | 12,80        |
| preko 0,06   | 8,05         |
|              | <hr/> 100,00 |

Kao vezujuća tečnost se masi dodaje 4 do 5 stotih delova kakve sulfatne lužine-otpatka od približno 20° B $\phi$ . Po sušenju se opeke peku pri 1400 do 1600° C.

Primer 2. — Iz mlevene hromne gvozdene rude se izdvaja grupa zrna od 0—0,20 mm. U ostalom ostaju propisi prvog primera nepromenjeni.

Primer 3. — Iz mlevene hromne gvoz-



dene rude se izdvaja grupa zrna od 0—0,5 mm. Materijal se dalje tretira po primeru 1.

### Rezultati :

U daljem su opisu radi veće kratkoće upotrebljene sledeće skraćenice i oznake :

T.W.B. = postojanost prema promenama temperature, a njena je krivulja na priloženom diagramu označena sa b.

K.D.F. = otpornost na pritisak u hladnom stanju, a njena je krivulja na priloženom diagramu označena sa a.

D.F.B. = postojanost prema pritisku u vatri.

Na diagramu su u pravcu strelice b' označene vrednosti za T.W.B., a u pravcu strelice a' vrednosti za K.D.F. i u pravcu strelice c vrednosti za donju granicu veličine zrna hromita.

|   | T. W. B.                           |  | D. F. B. |      | Težina po zapremini |      |                | K. D. F. |
|---|------------------------------------|--|----------|------|---------------------|------|----------------|----------|
|   | prosečna vrednost od 5 određivanja |  | ta       | te   | W                   | r    | P <sub>s</sub> |          |
| 1 | 57                                 |  | 1535     | 1700 | 6,5                 | 3,10 | 20,1           | 290      |
| 2 | 70                                 |  | 1600     | 1700 | 6,4                 | 3,12 | 20,0           | 270      |
| 3 | 70                                 |  | 1565     | 1705 | 7,0                 | 3,07 | 21,3           | 190      |

Ako se iz hromitnog mlevenog materijala uklone udeli do veličine delića od 800  $\mu$ , to opada otpornost na pritisak u hladnom

stanju pod radnim uslovima prednjih primera izvođenja još dalje do oko 175. Povećanom finoćom usitnjavanja magnezitnog praha se može u izvesnoj meri sprečiti ovo opadanje otpornosti na pritisak u hladnom stanju.

Radi određivanja T.W.B. se ispitivano telo drži u prostoru peći koji se trajno održava na ravnomernoj temperaturi od 950° C, ostavlja se u ovome pedeset minuta dugo i po vadenju se na zagrejanom kraju glave za vreme od pet minuta duva vazduhom pod pritiskom od jedne atmosfere. Ispitivanje važi kao završeno, ako se jedan komad ispitivanog tela odljusne po načinu cepljike. D.F.B. se izvodi pod opterećenjem od 1 kg/cm<sup>2</sup>, u odnosu na početni presek ispitivanog tela. Vrednost ta daje temperaturu, pri kojoj počinje omekšavanje, a vrednost te temperaturu, pri kojoj nastaje razmekšanje bez konsistence. Prividna poroznost (Ps) se sračunava iz moći prijema vode (W) i zapreminske težine (r) po obrascu  $Ps = r \cdot W$ .

### Patentni zahtev :

Postupak za spravljanje hromno-magnezijevih opeka iz mešavine hromita (hromnih gvozdrenih ruda) sa magnezijom u manjem iznosu, naznačen time, što se jednovremeno održavaju sledeći uslovi: a) da se glavna količina magnezije uvodi u mešavinu u sitno usitnjenom obliku (prvenstveno u vidu veoma sitnog praha) i b) da se u smeši praktično izbegava prisustvo hromitnog sitnog praha približno ispod 0,1 do najviše 0,8 mm.







