

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 novembra 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10499

Alterra A. G. Luxemburg, Luxemburg.

Postupak za spravljanje i poboljšanje pečenog magnezijevog oksida — sintermagnezije i vatrostalnih masa, koje sadrže sinterovanu magneziju.

Prijava od 25 novembra 1932.

Važi od 1 juna 1933.

Pronalazak se odnosi u prvom redu na spravljanje sinterovane magnezije iz sirovina (sirovih magnezita, ili magnezije prirodnog ili veštačkog porekla), koja u prirodnom stanju za tu svrhu nisu podesna.

Kao što je poznato za spravljanje sinterovane magnezije mogu se upotrebiti samo kristalinični magneziti (na pr. austrijskog porekla), koji u sebi sadrže u dovoljnoj količini izvesne prirodne primese, naročito gvozdeni oksid. Pokušaj da se proizvoljni magneziti, siromašni gvožđem ili bez gvožđa učine podesnim za tu svrhu, dodavanjem gvoždenog oksida ili hematita pre procesa pečenja, nije bio uvek uspešan, usled čega se pretpostavljalo, da se gvožđe, prilikom mehaničkog mešanja ne da u žarećoj masi podjednako fino raspodeliti. Čak i pokušaj sa dodavanjem rastvora gvoždenih soli uvek pored metalnog gvožđa u osnovnu masu, nije doveo do jednog opšte upotrebljivog rešenja problema.

Pronalazak počiva na sledećim iskustvima utvrđenim solidnim ispitivanjima.

Utvrđeno je da svojstva sinterovane magnezije (čvrstina, vatrostalnost, otpornost protiv šljake) zavise od njegovog sadržaja crnomrkog, jako feromagnetičnog magnezijevog ferita. Magnezijev ferit difundira u magneziju (magnezijev oksid) i dovodi ga u kristalizaciju, pri čemu tek nastaje pečena sinterovana magnezija visoke vrednosti.

Ako se slobodna magnezija odstrani pomoću ekstrakcije sa amonijevim solima iz sinterovane magnezije, siromašne silicijumovom kiselinom i dobivene iz pogodnog prirodnog magnezita, onda ostaje jedan crnomrki, jako feromagnetični ostatak, koji pokazuje sastav $MgO \cdot Fe_2O_3$. Ako se tako dobiveni magnezijev ferit pomeša sa čistim (bez gvožđa i praktički bez silicijumove kiseline) magnezijevim oksidom i ako se ta mešavina peče na poznati način, onda se dobija jedan produkt pečenja, koji se po svojim svojstvima (kristalizacija, feromagnetizam itd.) podudara sa normalnim pečenim magnezijevim oksidom, dobivenim iz kristaliničnih magnezita austrijskog porekla, a isti je i u tehničkom pogledu (čvrstina, otpornost na promene temperature itd.) u najmanju ruku ravnopravan prethodnom. Spravljanje jednog isto tako aktivnog magnezijevog ferita uspeva sintetičkim putem, kada se magnezijev oksid i oksid gvožđa dovedu u reakciju posredstvom jedne rastopine na pr. KCl , $MgCl_2$, B_2O_3 itd.

Naprotiv ispostavilo se u toku tih opita, da je nemoguće dobiti to jedinjenje sintetički iz mešavine oksida, bez posredstva neke rastopine. Čista magnezija ne reagira sa gvožđenim oksidom kod temperature sinterovanja i ne stvara istovetni magnezijev ferit. Ta opažanja objašnjavaju zašto dodavanje oksida gvožđa u mešavinu ne dovode do cilja.

Ipak je utvrđeno, da u prisustvu malih količina kreča, reakcija između komponenta MgO i Fe_2O_3 prilikom pečenja na iznenadujući način, bez daljeg, nastupa i lako se razvija, prilikom koje verovatno prvo nastaje kalcijev ferit, koji posle reakcijom razmene prelazi u magnezijev ferit. Kao što je poznato reaguju gvozdeni oksidi sa krečom pri relativno niskoj temperaturi lako i potpuno, stvarajući kalcijev ferit. Ali nije potrebno da su u mešavini zastupljene molarne količine CaO i Fe_2O_3 , šta više, dovoljan je prilikom rada sa čistim magnezijevim oksidom, daleko manji dodatak kreča, nego što odgovara oksidu gvožđa u stehiometrijskom odnosu jedinjenja $CaO \cdot Fe_2O_3$, da bi se dalje količine gvoždenog oksida uvele u reakciju za stvaranje magnezijevog ferita. Rezultat je isti, ako se mešavini doda mesto kalcijevog oksida i gvoždenog oksida mala količina već stvorenog kalcijevog ferita.

Ove reakcije dešavaju se na temperaturi iznad 1200° , ali silikati, naročito kiseli silikati, sprečavaju pri toj temperaturi stvaranje kalcijevog ferita, pošto vezuju kreč. Dodatak silicijeve kiseline ili kiselih silikata treba usled toga bezuslovno izbegavati, ako se može upotrebiti kao osnovna masa čist magnezit.

Prema tome, bitnost ovog postupka za spravljanje sinterovane magnezije leži u tome, da se mešavini, spremljenoj za pečenje dodaje crni ili crnomrki jako feromagnetični magnezijev ferit, prirodnog ili veštačkog porekla, ili materije, koje kao kalcijev ferit sprovode stvaranje magnezijevog ferita.

Pogodan prirodni magnezijev ferit nalazi se u gvoždevito crnom vulkanskom magnezioferitu (približno $MgO \cdot Fe_2O_3$).

Količina kalcijevog ferita koga treba dodati, iznosi nekoliko procenata sadržine magnezijevog oksida ili još manje. Reakcija $MgO + \text{kalcijev ferit} = \text{magnezijev ferit} + CaO$ dolazi do stanja ravnoteže, koja je usled jačeg afinитета kreča prema gvoždenom oksidu jako okrenuta u korist stvaranja kalcijevog ferita. Stoga se kalcijev ferit praktično pretvara sav u magnezijev ferit samo u prisustvu velikog suviška magnezijevog oksida, što je potrebno, jer bi prisustvo kalcijevog ferita u sinterovanoj magneziji dejstvovalo nepovoljno.

Ako se radi sa sirovinama siromašnim krečom i silicijevom kiselinom, najjednostavnije se postiže cilj, kada se mešavini za pečenje doda na mesto crnog ili crnomrskog magnezijevog ferita kao sredstvo za ubrzavanje prelaza u tečno stanje gvoz-

deni oksid ili kalcijev oksid (dodaci prirodnog ili veštačkog porekla, koji sadrže ili stvaraju ta jedinjenja), pri čemu za odnos količine CaO prema Fe_2O_3 služi kao vodilja stehiometrijski odnos uspešno na taj način, što se dodaju količine kreča, koje su manje od odgovarajućih tom odnosu, a nikako znatno veće količine kreča, nego što tom odnosu odgovaraju. Dodatci druge vrste nego što su CaO i Fe_2O_3 smeju se dodavati u mešavinu, ili smeju u prirodnim dodacima biti zastupljeni kao primeše, samo u onim količinama, koje ne sprečavaju stvaranje $CaO \cdot Fe_2O_3$.

Ako se peče magnezijev oksid uz dodatak jako feromagnetičnog magnezijevog ferita ili prethodno stvorenog kalcijevog ferita, ili odgovarajućih količina kalcijevog oksida i gvoždenog oksida, onda nastaje vidno sinterovanje i kristalizovanje u periklas kom temperature od prilike $1400-1600^\circ$ već posle nekoliko minuta. Produkti iz čistog magnezijevog oksida stvoreni na taj način predstavljaju najbolju sinterovanu magneziju.

Ako upotrebljeni sirovi magnezit sadrži u sebi kisele silikate, preporučuje se, da se isti učine neškodljivim unošenjem basisnih dodataka u mešavinu, pri čemu treba uzeti u obzir i potrošenje baza od strane neutralnih ili basisnih silikata, koji postaju kiseli pri višim temperaturama. U tu svrhu može se upotrebiti kreč, pošto se CaO već na nižim temperaturama jedini sa silikatima. U tom slučaju treba odmeriti količinu kreča prema sadržini i vrsti silikata tako, da je, pošto je postignuta zona temperature, u kojoj nastupa stvaranje magnezijevog ferita, prisutan još mali suvišak slobodnog kreča, koji će izazvati intermedijarno stvaranje kalcijevog ferita.

Silikati se mogu učiniti neškodljivim i prethodnim žarenjem sirovog materijala.

Gvožđe se može upotrebiti u svakom prirodnom ili veštačkom obliku. Najbolje je dodavati ga u mešavinu u obliku oksida, na pr. kao mlevenu gvoždenu rudu, pa i ako se dodaje kao dopuna već postojeće sadržine gvožđa.

Pošto aktivno jedinjenje $MgO \cdot Fe_2O_3$ lako difundira u periklas, nije potrebno dodatke naročito fino mešati sa osnovnom masom. Usled toga, može se mešavina načiniti od krupnozrnastog magnezita i fino samlevenih gvoždenih, odnosno gvoždenih i krečnih dodataka i na taj način stvoriti zrnastu sinterovanu magneziju.

Postupak može da posluži u svima opisanim oblicima za poboljšanje već do sinterovanja pečene magnezije, a naročito za njegovo osposobljenje za proizvodnju visoko vatrostalnih opeka. Sa naročitim

preimućstvom dodaje se sinterovanoj magneziji pre uobličavanja u opeku kalcijev ferit, ili mešavina tog jedinjenja sa gvozdanim oksidom, da bi se hidrauličke osobine iskoristile i na taj način izbeglo dodavanje tuda sredstava za vezivanje.

Količina gvoždevitih dodataka, koja se dodaje osnovnoj masi pri pečenju za sinterovanje ili pri proizvodnji vatrostalnih opeka zavisna je od toga, kojoj će upotrebi biti namenjen materijal. Po pravilu leži ta količina ispod 10% od težine magnezije (magnezijevog oksida). Ako hoće da se udovolji naročitim zahtevima na pr. u odnosu na postojanost pri promeni temperature, onda ta količina može da dostigne sadržinu magnezije, ili šta više da je prevaziđe.

Primeri izvođenja:

1. Upotrebljen je jedan magnezit čiji je sastav po žarenju bio sledeći: 96.79% MgO, 2.2% SiO₂, 0.48% Fe₂O₃, 0.32% Al₂O₃, 0.21% CaO.

Racionalnom analizom početnog materijala utvrđeno je, da se strane primeše sastoje iz olivina, anortita i gline, dakle pretežno iz neutralnih silikata. Početnom materijalu navedenog sastava dodato je 4% magnezijevog ferita, koji je dobiven unošenjem gvoždenog oksida u rastopljeni magnezijev hlorid polaganom hidrolizom. Na mesto tako dobivenog magnezijevog ferita može se upotrebiti i čisti magnezijev ferit, dobiven žarenjem meztinspata ili pak mineral magnezioferit koji se nalazi u prirodi.

Pečenjem gornje mešavine dobivena je sinterovana magnezija sledećeg sastava: 93.83% MgO, 2.12% SiO₂, 3.56% Fe₂O₃, 0.29% Al₂O₃, 0.20% CaO.

Racionalnom analizom utvrđeno je, da je od prilike 12.5% dodatog magnezijevog ferita dejstvom silikata rastopljeno, prema tome, probitačno je istovremeno sa magnezijevim feritom dodati i nešto kreča. Dobivena (pečena) sinterovana magnezija je pogodna za dalju preradu, pa i ako je dodavanje kreča izostalo.

2. Kao početni materijal služio je jedan magnezit, koji je po žarenju imao sledeći sastav: 4.3% SiO₂, 0.3% Fe₂O₃, 0.4% Al₂O₃, 0.1% CaO i 94.9% MgO.

Racionalnom analizom pre žarenja utvrđeno je, da je silikatna sadržina pretežno u obliku kvarca, talka i magnezijevog lisikuna, dakle pretežno u obliku kiselih silikata. Magnezitu je dodato 8% kalcijevog ferita i pečen je do stvaranja sinterovane magnezije. Dobivena sinterovana magnezija imala je sledeći sastav: 87.95% MgO,

4.0% SiO₂, 5.54% Fe₂O₃, 0.37% Al₂O₃, 2.03% CaO.

Racionalnom analizom posle pečenja za sinterovanje utvrđeno je da je ostao suvišak kreča od 0.15%. Zajedničkim dodatkom kalcijevog ferita i gvoždenog oksida, moguće je još unešeni gvoždani oksid prevesti u magnezijev ferit, dakle stvoriti sinterovanu magneziju sa većom sadržinom ferita.

3a) Prerada jednog magnezita siromašnog silicijevom kiselinom uz dodatak gvoždenog oksida i kreča:

Magnezit, čijom je analizom nadeno: 99.1% MgO, 0.3% CaO, 0.1% zbir gvoždenog i aluminijevog oksida i 0.5% SiO₂, pomešan je sa krečom i gvoždenim oksidom tako, da je materijal po pečenju imao sledeću sadržinu: 94.0% MgO, 4.7% Fe₂O₃, 0.1% Al₂O₃, 0.7% CaO, 0.5% SiO₂.

Da bi se taj rezultat postigao, dodato je čistom, prethodno na 1100° pečenom magnezitu od prilike 0.5% kalcijevog hidroksida i 5% gvoždenog oksida. Mešavina, koja je prvobitno bila od gvoždenog oksida crveno obojena, prešla je već posle kratkog vremena u jako sinterovana zrna kao čokolada mrke boje, koja su znatno pokazivala početak kristalizacije.

3b) Jedan magnezit istog sastava pomešan je sa od prilike 1% kalcijevog hidroksida i 15% gvoždenog oksida, po pečenju do sinterovanja imao je sledeću sadržinu: 85.7% MgO, 0.8% CaO, 13.0% Fe₂O₃, 0.1% Al₂O₃, i 0.4% SiO₂.

Dobiveni proizvod pokazuje zatvorenomrku-crnu boju, veoma gustu kristalizaciju i sa tim odlična svojstva tvrdoće. Uprkos visokoj sadržini gvoždenog oksida, nije počeo da se topi do temperature od 1800°.

4. Jedan gusti, beli magnezit, koji je po žarenju imao sastav: 96.9% MgO, 0.2% CaO, 0.5% Fe₂O₃, 0.3% Al₂O₃, 2.1% SiO₂ nije mogao biti doveden do sinterovanja pečenjem na uobičajenim temperaturama. Dodatak od 8% gvoždenog oksida omogućio je do duše, da materijal dobije malu čvrstinu, ali stvaranje aktivnog magnezijevog ferita i sa tim periklasovih kristala izostalo je, tako, da je materijal kao roba za pečenje bio potpuno neupotrebljiv.

Na raspoloženju je stajao jedan krečnjak (99%) i jedna gvoždena ruda sadržine: 5.3% SiO₂, 89.9% Fe₂O₃, 2.3% Al₂O₃, 1.8% CaO, 0.7% MgO (po žarenju).

Sirovi magnezit imao je gubitak pri žarenju od 51.0%, gvoždena ruda 10.2%.

Proračun raspodele: Krajnji proizvod treba po pečenju do sinterovanja da pokaže od prilike 8% gvoždenog oksida. U

tu svrhu mora da se jedan deo gvozdene rude pomeša sa od prilike, dvadeset delova sirovog magnezita. Za količinu dodatog krečnjaka važi u gruboj približnosti pravilo, da treba dodati od prilike isto toliko krečnjaka, koliko ima silicijeve kiseline u gotovoj pečenoj mešavini. Tačnu količinu kreča treba proračunati iz prethodnog opita, pošto suvišak u kreču treba izbegavati.

U danom slučaju pokazao se dodatak od 2% krečnjaka na količinu sirovog magnezita kao umesan.

Pred pečenje je sirovi magnezit istucan u zrna veličine peska, dodato mu je 2% brašna od krečnjaka, 5% mlevene gvozdene rude i mešavina je pečena na 1600° u jednoj okretnoj peći.

Iz peći je izlazio peskoviti pečeni magnezijev oksid (sinterovana magnezija), koji se mogao upotrebiti za uobličenje u opeke kao i obično.

Na suprot poznatim vrstama sinterovane magnezije, odlikovala se na ovaj način dobivena vrsta visokom tačkom topljenja i tačkom omekšanja pritiskom, kao i veoma visokom mehaničkom tvrdoćom.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje sinterovane magnezije ili vatroostalih materijala, koji sadrže istu, dodavanjem gvozdenog oksida ili gvozdenih ruda, naznačen time, što se mešavini dodaje crni ili mrkocrni jako feromagnetni magnezijev ferit, prirodnog ili veštačkog porekla, ili materije, koje kao i kalcijev ferit prouzrokuju stvaranje magnezijevog ferita.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se mešavini pri upotrebi početnog

materijala siromašnog krečom ili silicijevom kiselinom ili bez njih, dodaje kao sredstvo za ubrzavanje prelaza u tečno stanje gvozdeni oksid i kalcijev oksid (ili dodatci prirodnog ili veštačkog porekla, koji sadrže ili daju ta jedinjenja), pri čemu za odnos CaO prema Fe_2O_3 služi kao vodič stehiometrijski odnos jedinjenja $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ u tom smislu, što se dodaju manje količine kreča nego što su količine odgovarajuće tome odnosu, a ni u kom slučaju veće količine kreča i što se smeju dodavati primese druge vrste nego što su CaO i Fe_2O_3 ili prirodne primese, koje sadrže ta jedinjenja samo u takvim količinama, koje ne škodu stvaranju $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se mešavini pri upotrebi početnih sirovina, koje sadrže kisele ili prilikom pečenja kiselo delujuće silikate, dodaju alkalično delujuće materije, na primer kalcijev oksid i to u takvim količinama, da je, pošto je postignuta zona temperature u kojoj nastupa stvaranje magnezijevog ferita, prisutan još mali suvišak slobodnog kreča

4. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se mešavini dodaje osim kalcijevog ferita još i gvozdeni oksid, ili primese prirodnog ili veštačkog porekla, koje sadrže ili daju gvozdeni oksid.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se za mešavinu upotrebljuje magnezit grubo usitnjen, a dodatci fino usitnjeni.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se navedeni dodaci dodaju pred drugim pečenjem, već do sinterovanja pečenoj magneziji, na pr. za spravljanje vatroostalih opeka.