

Priprava elektrolučno taljenog magnezijeva oksida iz kalciniranog magnezita za uporabu u elektrotermiji

KUI – 1/2014
Prispjelo 7. ožujka 2013.
Prihvaćeno 9. srpnja 2013.

S. Hoda,* I. Zeqiri, M. Sadiku, M. Kelmendi i B. Baruti

Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjisë, PIM Trepça,
40 000 Mitrovicë, Kosovo

U današnje vrijeme postoji velika potreba za materijalima koji mogu podnijeti oksidacijske uvjete na vrlo visokim temperaturama. Pogodan materijal za takvu primjenu je elektrolučno taljeni magnezijev oksid (MgO), s talištem 2825 °C, koji je od velike važnosti za proizvodnju visoko vatrostalnih materijala. Kristali MgO dobiveni iz taline pravilnije su građe, s manje strukturnih pogrešaka u usporedbi s kristalima koji nastaju sinteriranjem na nižim temperaturama.

Cilj rada priprava je vrlo čistog elektrolučno taljenog MgO iz kalciniranog magnezita za uporabu u elektrotermiji. U istraživanjima su upotrijebljeni uzorci magnezita (MgCO₃) iz ležišta Strezovce, Kosovo, za pripravu vrlo čistog MgO taljenog u peći za elektrolučno taljenje u Kosovskoj Kamenici. Nakon priprave granuliranog taljenog MgO, pri čemu su kontrolirani atmosfera, temperatura i trajanje obrade, određeni su parametri optimalne toplinske obrade i mikrotvrdoća.

Na temelju izvedenih istraživanja može se zaključiti da je, uz optimalne uvjete u svim fazama postupka, iz kalciniranog magnezita ležišta Strezovce moguća priprava taljenog MgO za primjenu u elektrotermiji, koji je kvalitetom usporediv s MgO dostupnim na svjetskom tržištu.

Ključne riječi: *Elektrolučno taljeni MgO, peć, sinteriranje, elektrotermija, toplinska obrada, mikrotvrdoća*

Uvod

U posljednje vrijeme u svijetu postoji velika potražnja za materijalima koji mogu podnijeti oksidacijske uvjete na vrlo visokim temperaturama. Najvažniji je materijal za ovakvu primjenu elektrolučno taljeni magnezijev oksid (MgO) s talištem pri 2825 °C, koji je od velike važnosti u proizvodnji visoko vatrostalnih materijala. Njegova kristalna struktura, modela jednostavne kubične ćelije s dvije vrste atoma (kao i NaCl), pod opterećenjem dopušta pojavu određenih plastičnih deformacija koja su vrlo poželjna u određenim primjenama. Promjenom tlaka i temperature MgO ne prekrystalizira u druge polimorfe. Posebnu primjenu monokristalni i polikristalni MgO nalazi zahvaljujući elektroizolacijskim osobinama i relativno velikoj toplinskoj provodnosti. Slabom elektroprovodnošću MgO se svrstava u skupinu dielektrika.^{1,2}

Budući da je prirodni MgO uvijek onečišćen, a za primjenu (elektrotermija, radiotehnika itd.) potrebni su što čistiji kristali, u posljednje vrijeme razvijaju se postupci za proizvodnju čistog MgO. Jedan od postupaka za dobivanje vrlo čistog MgO jest taljenje u elektrotalioničkoj peći, u kojoj je moguće postići temperature iznad tališta čistog MgO, a kristali nastali iz taline imaju pravilniju građu s manje strukturnih pogrešaka u usporedbi s kristalima MgO koji se dobivaju sinteriranjem pri nižim temperaturama. Elektrolučno taljeni vatrostalni materijal na bazi MgO sve je više u po-

rabi jer se uspjelo podići temperaturu sinteriranja od 1700 do 1800 °C. U usporedbi sa sinteriranim MgO, taljeni MgO odlikuje se pravilnim i velikim "idealnim" kristalima periklasa. Maksimalna veličina kristala periklasa kod sinteriranog MgO iznosi oko 150 nm, dok kod taljenog MgO kristali periklasa dostižu veličinu i do nekoliko centimetara. S veličinom kristala povećava se otpornost na taljenje i postojanost pri duljim izloženostima proizvoda temperaturama iznad 1700 °C. Osim toga kristali periklasa nastali iz taline pokazuju manji stupanj strukturnih pogrešaka s dobro razvijenim ploham kalavosti, uz povećanu plastičnost i termostabilnost, i otporni su na hidrataciju. Zrnasti elektrolučno taljeni MgO može se proizvesti taljenjem kaustičnog pečenog magnezita (MgO), sintermagnezita (MgO) ili brucita (Mg(OH)₂).³ Sirovina za taljenje treba sadržavati što manje oksida drugih elemenata, koji negativno utječu na kvalitetu elektrolučno taljenog MgO. Ovisno o vrsti proizvoda materijal se u peći tali na temperaturama 1800 – 2500 °C. Osnovna prednost elektrolučno taljenih materijala u odnosu na klasične materijale dobivene sinteriranjem jest njihova stabilnost i homogeniji sastav. Taljenjem materijala i usporenim odnosno ubrzanim hlađenjem kristaliziranost se može povećati ili smanjiti. Taljenjem se proizvod može i očistiti od nečistoća (Fe₂O₃, SiO₂, CaO, TiO₂, alkalije), čime se produkt oplemenjuje. Taj se postupak naziva rafinacijom, a ostvaruje se gravitacijskom difuzijom primjesa prema donjim zonama, difuzijom prema bočnim područjima zbog temperaturnog gradijenta, zonskom kristalizacijom MgO kao i redukcijom određenih primjesa ugljikom iz elektroda.⁴

* Autor za dopisivanje: Dr. sc. Selver Hoda, Lagja e Universitetit nr 2,
40 000 Prishtinë, Kosovo, e-pošta: selverhoda@hotmail.com

Međutim proces taljenja ima i nedostatke. To su nastajanje kristala različitih veličina prema temperaturnim zonama koje postoje u bloku za vrijeme kristalizacije (hlađenja), mogućnost nastajanja staklaste faze u većoj količini odnosno skupljanje nečistoća u jednom dijelu bloka (na obodu). Kemijska homogenost mora se postići odgovarajućim izborom sirovina i njezinom pripremom, jer se u peći za taljenje ne može osigurati homogeniziranje samo konvektivskim strujanjem, dok je mehaničko miješanje taline teško ostvariti. Homogeniziranje sastava taline u peći produljenjem trajanja grijanja može izazvati suprotan učinak zbog pregrijavanja taline, koje je često praćeno isparavanjem korisne komponente.⁵ To je uobičajena pojava kod taljenja MgO, a u manjem opsegu i kod taljenja alumosilikata u redukcijskoj sredini, neovisno o tome što u oksidacijskoj atmosferi MgO, SiO₂ i Al₂O₃ imaju znatno viša vrelišta. Zbog toga se pregrijavanje taline mora ograničiti na nekoliko minuta i svega 100 – 200 °C iznad tališta.

Kristalizacija i očvršćivanje taljenog materijala zbiva se u istoj peći u kojoj je materijal taljen (diskontinuirani rad pod uobičajenim nazivom *blok-taljenje*). Ovakav postupak primjenjuje se kod svih elektrolučno taljenih materijala koji se dobivaju u zrnastom obliku,⁶ kao što su elektrolučno taljeni korund za abrazive i elektrolučno taljeni MgO (vatrootporne mase, nabojne mase, elektrotermija i dr.). Elektrolučno taljeni vatrostalni materijali na bazi MgO pripadaju najboljim materijalima u više područja primjene zbog velike gustoće, otpornosti na koroziju, mehaničke otpornosti i postojanosti obujma.

Osnovne djelatnosti u kojima se primjenjuju elektrolučno taljeni vatrostalni materijali na bazi MgO su: metalurgija, industrija stakla, cementa i vapna, elektrotermija, radiotehnika, procesna industrija, odnosno oblaganje opreme radi zaštite od abrazije, i proizvodnja abraziva.

U svijetu kvalitetni granulirani elektrolučno taljeni MgO proizvode samo ove tri tvrtke:

- Saint-Gobain Ceramic Materials, Francuska (do 1990. Norton, SAD) – Magnorite®
- Rio Tinto Alcan, Kanada (do 2003. Sofrem Pechiney, Francuska)
- Dynamit Nobel, Njemačka.

One u posljednje vrijeme sve teže uspijevaju održati kvalitetu i postojanost isporuka svojih proizvoda.

Budući da se na području Republike Kosovo nalaze ležišta kvalitetnog magnezita, u ovome je radu istražena mogućnost proizvodnje vrlo čistog taljenog MgO iz magnezita iz ležišta Strezovce, Kosovo, za primjenu u elektrotermiji (vatrostalna masa za cijevne grijače).

Kako bi se očuvale elektroizolacijske i poboljšale mehaničke osobine pripremljenog granuliranog elektrolučno taljenog MgO, materijal je naknadno toplinski obrađen, pri čemu je praćena atmosfera u kojoj se MgO obrađuje, temperatura i trajanje obrade.

OVAKO pripremljen MgO može se upotrijebiti u proizvodnji mase za izolatore cijevnih grijača i grijaćih ploča.

Proizvodnja MgO obuhvaća sljedeće operacije:

- dekarbonatizacija magnezita
- taljenje dobivenog dekarbonatiziranog magnezita (kaustični MgO)

- hlađenje i klasiranje
- mehanička obrada
- toplinska obrada (da se zadrže elektroizolacijske i poboljšaju mehaničke osobine MgO).

Posebna pažnja mora se posvetiti izvođenju dekarbonatizacije, taljenju i naknadnoj toplinskoj obradi MgO.

Eksperimentalni dio

Uzorkovanje

Polazni materijal u istraživanju dobivanja magnezijeva oksida za proizvodnju elektrolučno taljenog MgO uzorak je "masivnog magnezita" iz ležišta Strezovce, Kosovo. Magnezit je kalciniran u rotacijskoj peći, produkt je sortirani te su izdvojene najbolje klase. Analizirani su uzorci u kojima je promjer zrna od 0 do 15 mm. Pri odabiru magnezijeva oksida za daljnju obradu uzima se u obzir sljedeće:

- veličina zrna ($d = 0 - 15$ mm)
- kemijski sastav produkta, koji ovisi o zahtijevanim osobinama konačnog proizvoda
- stupanj kalcinacije materijala.

Analiza uzoraka

Rendgenska difrakcija provedena je difraktometrom Philips PW 10–51 s goniometrom PW 10–50, dok su analize TGA i DTA obavljene derivatografom C tvrtke MOM.

Kemijski sastavi uzoraka magnezita, pripremljenog kalciniranog MgO i elektrolučno taljenog MgO, određivani su gravimetrijski i volumetrijski standardnim analitičkim metodama u skladu s metodama ispitivanja vatrostalnih materijala i njihovim kemijskim analizama (JUS B. D8.225).⁷

Gustoća, obujamska masa i ukupna poroznost uzoraka određeni su živinim porozimetrom.

Kalcinirani magnezit taljen je u peći za elektrolučno taljenje u Kosovskoj Kamenici.

Taljeni MgO usitnjavan je čeljusnom drobilicom do promjera čestica 4 mm, a do veličine čestica 0,4 mm udarnim mlinom s lopaticama pri brzini vrtnje 1450 okretaja u minuti. Do konačne veličine čestica od 0,03 do 0,04 mm MgO je usitnjen magnetskim separatorom tvrtke Exolon, SAD.

Sipkost MgO mjerena je lijevkom Ford promjera otvora 4,32 mm (istjecanje 100 g tvari ne smije trajati dulje od 32 s).

Za taljenje je upotrijebljena trofazna nestacionarna peć Končar LP 3B 250.1600 snage 1600 kVA, koja radi u blok-postupku, s transformatorom 2TBVp 1600-121, snage 6000 kVA (50 Hz), obujma ulja 2000 l, s prinudnim vodenim hlađenjem. Na primarni namot narinut je napon 10 kV, a napon u sekundarnom namotu ovisi o trenutačnim postavkama transformatora (tablica 1).

Pod peći za elektrolučno taljenje MgO popločan je magnezijским opekama debljine 300 – 400 mm. Bočne oplata mogu se zamijeniti materijalom koji se obrađuje, a koji je smješten između bloka i plašta peći. Nastajanje električnog luka pomažu pomoćne elektrode postavljene između glavnih elektroda. Optimalni napon na početku taljenja

T a b l i c a 1 – Izlazni naponi i struje transformatora peći

T a b l e 1 – Secondary winding voltages and currents

Pozicija Position	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
U / V	125	118,2	112	106,4	101,3	95,2	89,8	85	79,3	74,4	70
I / A	4,27	4,51	4,76	5,01	5,26	5,60	5,60	5,60	5,60	5,60	5,60

je 110 – 140 V, a tijekom rada napon se smanjuje i održava pri 80 – 90 V.

Potrošnja električne energije po toni istaljenog MgO je 2000 – 3000 kWh.

Kotao peći sastoji se od dna i omotača, a postavljen je na kotačima te se može izvući ispod elektroda. Elektrode nisu u kotlu za vrijeme pripreme materijala za taljenje i tijekom hlađenja nakon taljenja, nego se upotrebljavaju u drugom kotlu. Nosači držača na gornjem dijelu elektroda pomiču se elektromehanički i mehanički jačim zavrtnjem blokiranju elektrode. Gornji slobodni dio iznad držača udaljen je najviše 1600 mm. Elektrode su grafitne, promjera 300 mm, duljine 3000 mm i s mogućnošću produljivanja do 6000 mm. Držači elektroda i čelični omotač peći hlade se vodom, a elektrode se podešavaju elektronički.

Kalcinirani magnezit (kaustični MgO) za jedan ciklus taljenja doprema se iz prostorije pored peći. Na dno kotla postavljene su pomoćne elektrode u obliku trokuta, pokri-

vene magnezijevim oksidom. Od spuštenih elektroda dvije dodiruju kutove trokuta a treća je podignuta za nekoliko centimetara (slika 1). Nakon uključivanja peći, tj. puštanja struje izazove se kratak spoj na elektrodama, razvije se visoka temperatura i počne taljenje.

Dok električni luk tali materijal, dodaje se još MgO (kaustični MgO). Kad nastane dovoljna količina taline, elektrode se oslobađaju i uključuje automatsko vođenje (pri dovoljno jakoj struji, više od 2000 A po elektrodi), a potom poveća napon da bi se povećala snaga peći. Neprestano se dodaje kaustičini MgO, tako da luk bude uvijek zatvoren, čime se omogućava miran rad peći i sprječavaju gubitci materijala koji se tali.

Elektroizolacijska svojstva granulirane mase magnezijeva oksida ispitivana su standardnim metodama za gotove proizvode elektrotermije (VDE 0470/1.51 par 20).^{2,11}

Mehanička svojstva određivana su standardnom metodom po Vickersu uređajem Durimet Leitz Wetzlar prema normama (norme DIN 50133 i JUS C.A. 4204).^{5,8}

Rezultati i rasprava

Za istraživanje je zbog visoke čistoće izabran masivni magnezit iz ležišta Strezovce, Kosovo (tablica 2).

T a b l i c a 2 – Kemijski sastav rude magnezita

T a b l e 2 – Chemical analysis of magnesite ore

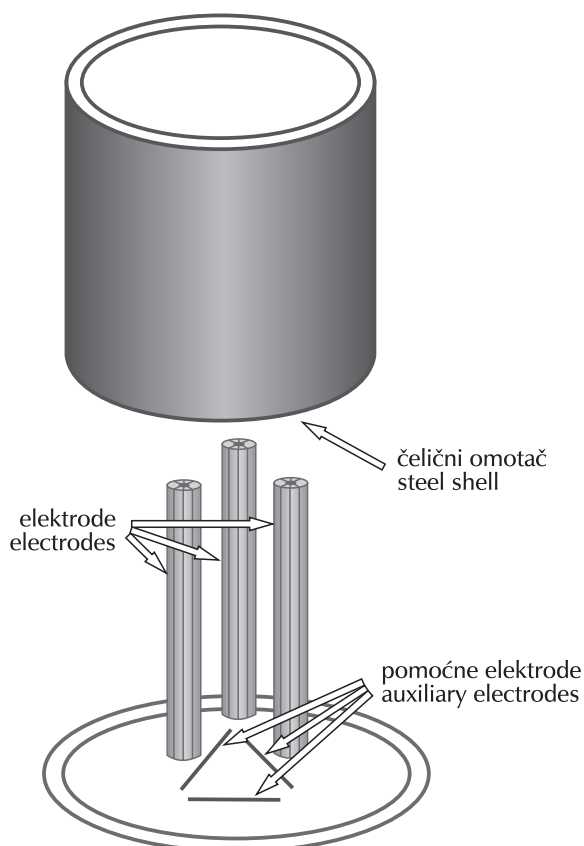
Gubitak žarenjem / % Ignition loss / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
51,46	0,54	0,09	0,08	0,87	46,96

Rendgenski difraktogram (slika 2) pokazuje da se ruda magnezita sastoji od magnezita (MgCO₃) i nešto dolomita (CaCO₃ · MgCO₃). Količina ostalih nečistoća je zanemariva i nisu se mogle registrirati.

Magnezitna ruda (MgCO₃) kalcinirana je u rotacijskoj peći duljine 85 m, promjera 2,5 m, a u zoni sinteriranja promjer peći iznosi 3,0 m.

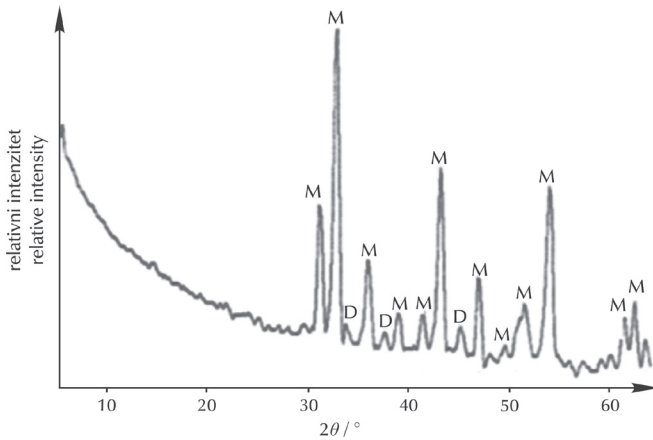
Rezultati diferencijalne termičke i termogravimetrijske analize prikazani su na slici 3.

Produkt kalciniranja (kaustični MgO), analiziran je nakon 12 sati kalciniranja, kada je rad peći ustaljen, s temperaturom 900 – 920 °C. Nastali kaustični MgO kemijskim sastavom (tablica 3) ispunjava uvjete za daljnju obradu elektrolučnim taljenjem (tablica 4).



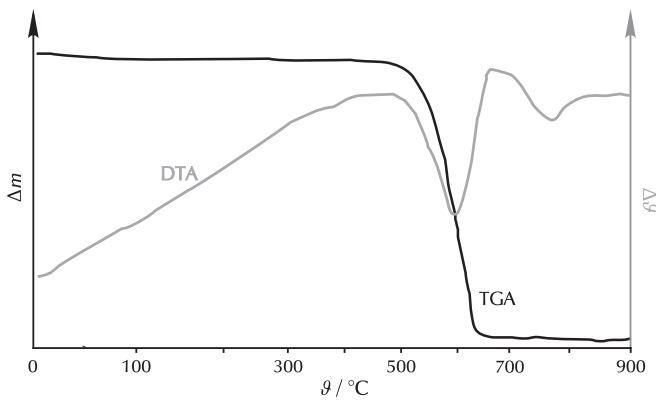
S l i k a 1 – Shema peći za elektrolučno taljenje MgO

F i g. 1 – Schematic of electric arc furnace for MgO melting



Slika 2 – Rendgenski difraktogram rude magnezita (M – magnezit, D – dolomit)

Fig. 2 – X-ray diffractogram of magnesite ore (M – magnesite, D – dolomite)



Slika 3 – DTA i TGA magnezitne rude

Fig. 3 – Results of DTA and TGA analysis of magnesite ore used

Tablica 3 – Kemijski sastav kalciniranog magnezita

Table 3 – Chemical analysis of calcinated magnesite ore

Gubitak žarenjem / % Ignition loss / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
0,24	0,99	0,21	0,23	1,56	96,77

Tablica 4 – Zahtijevani kemijski sastav MgO za elektrolučno taljenje

Table 4 – Composition of MgO required for electric arc melting

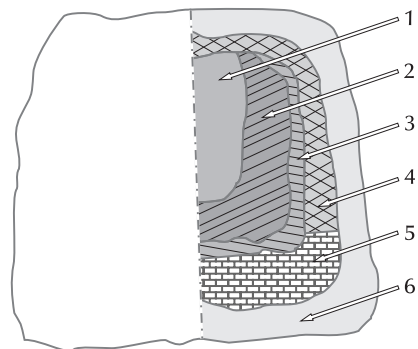
Oznaka uzorka Sample code	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
A	0,97	1,02	0,48	2,16	95,37
B	1,48	0,89	0,64	2,07	94,92
C	0,75	0,68	0,53	1,87	96,17
D	0,81	0,74	0,61	1,58	96,26
E	0,95	0,72	0,86	1,94	95,53

Prilikom taljenja u elektropeći moguća je redukcija MgO, koja je svakako neželjen proces, na koju se nastavlja izgaranje magnezija praćeno prskanjem taline oko elektroda. Teorijski se redukcija MgO zbiva iznad temperature 1800 °C. Produkt ove redukcije iz peći izlazi kao bijeli dim i djelomično se taloži na elektrodama. Po završetku taljenja MgO isključuje se struja i elektrode izvlače iz peći.

Materijal ostaje dva do tri dana u kotlu radi hlađenja, a potom se rastaljeni MgO oslobađa od zasipa (nerastaljenog kaustika), koji je imao vatroizolacijsku ulogu između omotača kotla i taline.

Taljeni se MgO, ohlađen do temperature 50 – 60 °C, skida s kotla, razbija i ručno razvrstava.

Različita područja taljenog bloka razlikuju se po kemijskom sastavu, gustoći i strukturi. Ova je nehomogenost posljedica zonske građe, koja je određena stupnjem rastaljenosti materijala, uvjetima kristalizacije u pojedinim područjima, migracijom prisutnih oksida i drugim čimbenicima. Na površini bloka ostaje nedopek – bijela masa izgrađena od praha koji je po svom sastavu blizak kalciniranom (kaustičnog) magnezitu. Na slici 4 prikazana je građa taljenog bloka MgO.



Slika 4 – Shema zonske građe elektrolučno taljenog bloka MgO: 1 – središnja zona, 2 – periferno područje, 3 – područje monokristala, 4 – bočna kora, 5 – donja kora, 6 – zasip (nedopek)

Fig. 4 – Zonal structure of electric arc fused MgO block: 1 – central zone, 2 – peripheral zone, 3 – monocrystal zone, 4 – lateral crust, 5 – lower crust, 6 – stowage

Kemijska analiza materijala u pojedinim zonama pokazuje da je najčistiji MgO u monokristalnoj i perifernoj zoni. Veličina kristala raste od središnjeg područja bloka, dostižući maksimalnu veličinu u zoni monokristala, a zatim se u kori naglo smanjuje.

U peći za elektrolučno taljenje obrađeno je 3600 kg kalciniranog MgO. Nakon taljenja dobiveni produkt je klasiran, a maseni udjeli pojedinih klasa su:

- 21,5 % za primjenu u elektrotermiji
- 37,5 % za primjenu u vatrostalnoj industriji (opeke, nabojne mase i sl.)
- 33,5 % nerastaljenog materijala koji se vraća u proizvodnju
- 7,5 % gubitaka u procesu taljenja MgO (isparavanje uslijed redukcijskih uvjeta i visokih temperatura).

Najkvalitetniji je materijal (za primjenu u elektrotermiji) nakon laboratorijske pripreme kemijski analiziran i rezul-

tati su prikazani u tablici 5. Primjesa je vrlo malo, a udjel MgO iznosi 97,43 %. Materijal je također fizički karakteriziran i rezultati su prikazani u tablici 6.

Tablica 5 – *Kemijski sastav taljenog MgO*

Table 5 – *Chemical analysis of melted MgO*

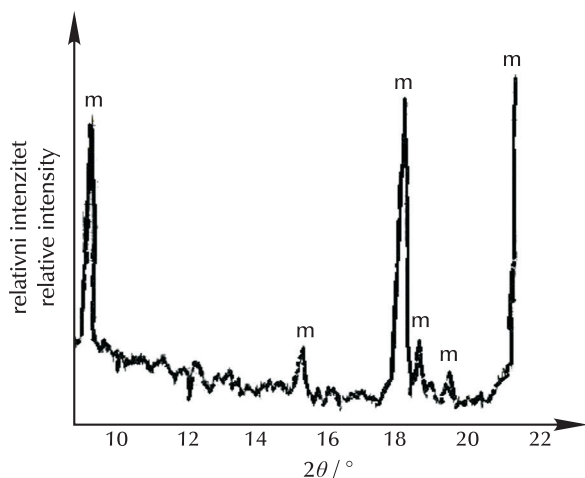
Gubitak žarenjem / % Ignition loss / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
0,00	0,98	0,12	0,14	1,33	97,43

Tablica 6 – *Fizičke osobine taljenog MgO*

Table 6 – *Physical properties of melted MgO*

φ_p / %	A_w / %	ρ / g cm ⁻³	ρ_v / g cm ⁻³
5,25 – 5,60	1,5 – 2,1	3,90	3,65

Čistoća MgO dobivenog procesom taljenja u elektrolučnoj peći potvrđena je rendgenskom difrakcijskom analizom i rezultati su prikazani na slici 5. Na difraktogramu je vidljivo da nema neželjenih primjesa.



Slika 5 – *Rendgenski difraktogram elektrolučno taljenog MgO (m – taljeni MgO)*

Fig. 5 – *X-ray diffractogram of the melted MgO (m – melted MgO)*

U procesu proizvodnje elektrolučno taljenog MgO reakcijom MgO s oksidima drugih elemenata nastaju određene mineralne faze. Tijekom hlađenja i prerade stvaraju se strukturne pogreške u kristalnoj rešetki, koje se očituju kao pukotine i zaostale napetosti u zrnima, a koje doprinose nekontroliranom pucanju zrna MgO. Ove pojave pogoršavaju elektroizolacijske i mehaničke osobine. Stoga se MgO naknadno toplinski obrađuje.

Pripremljeni granulirani MgO za elektrotermiju posebnim se postupkom prerađuje do elektroizolacijskih masa za cijevne grijače i grijače ploče. Tražena svojstva kvalitetnih masa za cijevne grijače su: visoka kemijska čistoća, dobra toplinska vodljivost, veliki omski otpor, otpornost prema hidrataciji, velika gustoća u zbijenu stanju, visoka temperatura sinteriranja, visoko talište, sipkost, dobra mehanička

svojstva. Ove uvjete potpuno ispunjava elektrolučno taljeni MgO pa je izabran kao temeljni materijal za izolacijske mase cijevnih grijača i grijačnih ploča. Izolacijska masa od magnezijeva oksida proizvodi se drobljenjem, mljevenjem, magnetskim separiranjem, razvrstavanjem, homogeniziranjem i žarenjem na povišenim temperaturama.

Uzorak elektrolučno taljenog MgO koji je dalje istraživani nosi oznaku S-tip M-11 (S – Strezovce, M – masa). Kemijski sastav prikazan je u tablici 7, a granulometrijski sastav u tablici 8.

Tablica 7 – *Kemijski sastav uzorka elektrotaljenog MgO S-tip M-11*

Table 7 – *Chemical analysis of examined mass S-type M-11*

w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %	w(SiO ₂) / w(CaO)
0,84	0,07	0,06	0,96	98,07	0,875

Tablica 8 – *Granulometrijska analiza istraživanog uzorka elektrotaljenog MgO S-tip M-11*

Table 8 – *Size analysis of examined mass S-type M-11*

otvor sita / mm sieve size / mm	0,4	0,25	0,15	0,1	0,09	0,06
w(fracija) / % w(fraction) / %	24,0	28,0	24,0	8,0	10,0	6,0

Uzorak S-tip M-11 uspoređen je kemijski (tablica 9) i granulometrijski (tablica 10) uspoređen s uzorcima najpoznatijih izolacijskih masa dostupnih na tržištu.

Tablica 9 pokazuje da je u uzorcima komercijalno dostupnih izolacijskih masa prisutan borov(III) oksid (B₂O₃), koji negativno utječe na kakvoću vatrostalnog materijala proizvedenog na osnovi taljenog MgO dobivenog iz morske vode. Naime, mehanička otpornost vatrostalnog MgO na visokim temperaturama znatno opada s porastom sadržaja B₂O₃, a smanjuje se i modul elastičnosti takvih vatrostalnih materijala.

Štoviše, i najkvalitetniji elektrotaljeni MgO sadrži određene količine primjesa oksida raznih elemenata bez obzira na kvalitetu i prirodu polazne sirovine, pa je za njegovu uspješnu primjenu potrebno znati utjecaj svake prisutne primjese na mehaničke i elektroizolacijske osobine.

Od prisutnih oksida najizrazitije pozitivno djelovanje ima Al₂O₃, a potom MnO, TiO₂ i NiO₂, čija je količina neznatna pa su zanemarivi. Prisutnost Al₂O₃ povećava otpornost na tlak (mikrotvrdoća), što je u primjeni ovih materijala od izrazite važnosti. Međutim, uz veće količine ostalih primjesa Al₂O₃ snižava temperaturu sinteriranja MgO. CaO štetno djeluje zbog velike sklonosti hidrataciji, što pogoršava elektroizolacijske osobine elektrotaljenog MgO. Težnja hidrataciji CaO, a i MgO, smanjuje se uz SiO₂.

Da bi se u procesu proizvodnje zadržala elektroizolacijska svojstva i zadovoljavajuća otpornost na tlak MgO, posebna pažnja mora se posvetiti taljenju, mehaničkoj preradi i termičkoj obradi.

T a b l i c a 9 – *Kemijski sastav trgovačkih izolacijskih masa*T a b l e 9 – *Chemical analysis of commercial insulating masses*

Uzorak Sample	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %	w(B ₂ O ₃) / %	w(SiO ₂) / w(CaO)
Magnorite M-70	2,5	0,08	0,13	1,2	96,09	0,01	2,08
Sofrem CA238	2,5	0,10	0,05	1,5	97,00	0,01	1,66
Dyn. Nob. 1246CS	1,1	0,04	0,04	1,2	97,60	0,01	0,92

T a b l i c a 10 – *Granulometrijska analiza trgovačkih izolacijskih masa*T a b l e 10 – *Size analysis of commercial insulating masses*

Uzorak Sample	Otvor sita / mm Sieve size /mm					
	0,4 – 0,25	0,25 – 0,15	0,15 – 0,1	0,1 – 0,09	0,09 – 0,06	0,06 – 0,03
	w(fracija) / % w(fraction) / %					
Magnorite M-70	29,1	23,0	20,0	18,4	6,5	3,0
Sofrem CA238	18,0	35,0	21,0	14,0	10,0	2,0
Dyn. Nob. 1246CS	25,0	27,0	27,0	4,0	11,0	6,0

Za utvrđivanja optimalnih uvjeta termičke obrade uspo- redno su određivana elektroizolacijska svojstva pripre- vljene mase i izolacijskih masa najpoznatijih svjetskih tvrtki, standardnim metodama VDE 0470/1.51 par 20. Mehanička svojstva utvrđivana su standardnom metodom po Vickersu. Metoda se uobičajeno primjenjuje za određivanje mikro- tvrdoće metala, ali se uz povećan broj mjerenja (više od pet) na svakom uzorku primjenjuje i kod nemetala.

Na povišenim su temperaturama mehanička svojstva ocije- njena putem vrijednosti mikrotvrdoće, koja je također odraz unutarnjih transformacija u kristalnoj strukturi MgO.

Toplinska obrada elektrotaljenog MgO provodi se radi poboljšanja mehaničkih i elektroizolacijskih svojstva. Prema nekim autorima naknadnom toplinskom obradom postiže se 40 % veća otpornost na tlak, a i 50 % bolja elek- troizolacijska svojstva.^{10,11} Ovim se postupcima uklanjaju pogreške u kristalnoj strukturi MgO i uklanjaju se sumpor i ugljik zaostali nakon taljenja. Pri toplinskoj obradi kontrolirani su sljedeći uvjeti:

- atmosfera u kojoj se materijal obrađuje
- temperaturni raspon
- trajanje obrade.

Sastav atmosfere u kojoj je materijal podvrgnut toplinskoj obradi određen je parcijalnim tlakom kisika. Optimalan sastav ovisi o materijalu koji je podvrgnut obradi, u ovom slučaju elektrotaljeni MgO, a ovisi i o mineralnim fazama koje su prisutne uz MgO. Ostvarivanjem željenog mineral- nog sastava izravno se utječe na mehanička i elektroizola- cijska svojstva.^{11,12}

Temperatura na kojoj se toplinski obrađuje materijal ovisi o mineralnom sastavu polazne tvari. Pri mehaničkoj obradi elektrotaljenog MgO povećava se aktivnost materijala (stvaranje novih defekata u kristalnoj strukturi i povećanje specifične površine) tako da se snižava temperatura na kojima počinje sinteriranje zrna MgO, pogotovo ako su pri-

sutne nečistoće (CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃). U takvim uvje- tima može doći do stvaranja kalcijeva aluminata (CaO · Al₂O₃) i kalcijeva aluminoferita u stabilnijem obliku tetrakal- cijeva aluminoferita (4CaO · (Al,Fe)₂O₃), koji se počinju taliti na temperaturama blizu 1300 °C.¹²

Za postizanje željenog mineralnog sastava potrebno je obradu provoditi na temperaturama do 1200 °C, a za ukla- njanje defekata u kristalnoj strukturi, tj. smanjenje aktivno- sti MgO, nužno je postići temperature do 1300 °C. Nakon postizanja ovih temperatura materijal se naglo hladi.

Ukupno trajanje toplinske obrade određeno je stanjem kri- stalne strukture MgO i količinom prisutnih primjesa i vari- jabla je koju se mora neovisno utvrditi za svaki novi mate- rijal.

Toplinskom se obradom što više željeza u MgO treba izdvo- jiti u obliku ferita (MgO · Fe₂O₃) na granici zrna, jer se time razaraju kompleksi kation / anionska praznina i anion / kationska praznina.

U radu je određena najviša temperatura na kojoj se ukla- njaju defekti u kristalnoj strukturi MgO, a nakon toga mate- rijal je naglo ohlađen da bi se zadržalo postignuto stan- je.^{13,14} U istraživanjima je mijenjano vrijeme podizanja temperature i vrijeme održavanja najviše temperature. Gornja dopuštena temperaturna granica određena je sklo- nošću zrna sinteriranju. Iznad 1200 °C zrna elektrotaljenog MgO počinju djelomično sinterirati, a sipkost materijala prelazi dopuštenu vremensku granicu od 32 s na 100 g materijala.

Provedena su dva ispitivanja toplinske obrade s dvama različitim vremenima zadržavanja na najvišoj temperaturi (60 i 120 min). Najviša temperatura mijenjana je za 50 °C u rasponu od 950 do 1200 °C. Toplinska obrada trajala je od 120 do 240 min, kao što je prikazano u tablici 11. Uku- pno je analizirano 12 uzoraka, koji su uspoređeni s uzor- cima (br. 13, 14 i 15) komercijalnih materijala.

T a b l i c a 11 – Parametri toplinske obrade MgO

T a b l e 11 – Parameters of heat treatment of MgO

Broj ciklusa Cycle number	Br. No.	$g_0 / ^\circ\text{C}$	$g_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}} / \text{min}$	t / min
1	1	650	950	60	130
	2	650	1000	60	140
	3	650	1050	60	150
	4	650	1100	60	160
	5	650	1150	60	170
	6	650	1200	60	180
2	7	650	950	120	190
	8	650	1000	120	200
	9	650	1050	120	210
	10	650	1100	120	220
	11	650	1150	120	230
	12	650	1200	120	240
Magnorite M-70	13	–	–	–	–
Sofrem CA238	14	–	–	–	–
Dyn. Nob. 1246CS	15	–	–	–	–

Elektroizolacijska svojstva svih uzoraka mjerena su pod istim uvjetima, a prije mjerenja određeni su kemijski sastav, granulometrijski sastav, nasipna gustoća i sipkost.

Rezultati su pokazali da nije došlo do bitnih promjena ni u jednoj karakteristici u odnosu na polazne.

Mikrotvrdoća je mjerena na zrnima elektrolučno taljenog MgO veličine čestica do 0,4 mm. Zrna su učvršćena pastom oblika valjka promjera 0,5 cm i visine 1,5 cm, nakon čega su polirane obje baze valjka za mikroskopska ispitivanja u odbijenoj svjetlosti. Za određivanje mikrotvrdoće upotrijebljen je uređaj Durimet Leitz Wetzlar prema normama DIN 50133 i JUS C.A. 4204. Mikrotvrdoća je određena tako da je pod mikroskopom pronađeno mjesto pritiska te utisnut otisak pod željenim opterećenjem, uz konstantno vrijeme 15 s, mikrotvrdoća se očita iz tablica prema promjeru otiska. Svaki od 12 uzoraka analiziran je deset puta, a uvijek se utiskuje u istu odgovarajuću plohu kristala MgO. Kako je došlo do rasipanja rezultata, što je uobičajeno s ovakvim materijalima, ekstremne vrijednosti su odbačene, a iz preostalih izračunata je srednja vrijednost kao što je prikazano u tablici 12.

Elektroizolacijske osobine elektrotaljenog MgO opadaju osobito ako su u njemu prisutni metali u elementarnom obliku (Fe), neki metali u obliku oksida (FeO, TiO₂, MnO), a također i ugljik i sumpor kao najprisutnije nemetalne primjese.

Pažljivom preradom do mase za cijevne grijače, izbjegavanjem kontaminacije metalnim primjesama kao i naknadnim žarenjem, pri čemu se ujedno oksidiraju ugljik, sumpor i željezo, mogu se očuvati elektroizolacijske i popraviti mehaničke osobine MgO.

Za mehanička svojstva važno je da površina zrna MgO bude glatka, što se postiže odvajanjem kristala periklasa po određenim ravninama kalanja posebnim načinom usitnja-

T a b l i c a 12 – Mikrotvrdoća toplinski obrađenog MgO

T a b l e 12 – Heat treated MgO microhardness

Broj ciklusa Cycle number	Br. No.	$H / \text{kg mm}^{-2}$
1	1	386
	2	442
	3	420
	4	394
	5	403
	6	438
2	7	376
	8	412
	9	422
	10	398
	11	413
	12	418
Magnorite M-70	13	448
Sofrem CA238	14	464
Dyn. Nob. 1246CS	15	396
neobrađeni MgO untreated MgO	16	388

vanja, tako da zrna zadrže oblik kristala MgO. Time se povećava gustoća nakon zbijanja i čuvaju elektroizolacijska svojstva. Gustoća se može povećati i jednolikijom granulacijom materijala.

Zadovoljavajuću kvalitetu elektrotaljenog MgO u svijetu sada postiže samo nekoliko tvrtki. Istraživanje je pokazalo da se elektrolučno taljeni MgO dovoljno kvalitetan da se može primijeniti u elektrotermiji, može se proizvesti obradom kalciniranog magnezita iz ležišta Strezovce i kvalitetom je usporediv s MgO dostupnim na svjetskom tržištu.

Zaključci

Iz provedenih ispitivanja i prikazanih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Analizom kemijskog sastava dobivenog kalciniranog MgO (tablica 3) uočava se veći udjel MgO, a manji udjel primjesa u odnosu na zahtjeve za kvalitetom (tablica 4).
2. Kemijska analiza elektrotaljenog MgO (tablica 5) pokazuje nizak sadržaj primjesa poput SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ i CaO, a visok udio MgO ($w = 97,43\%$).
3. Tehničkim doradama elektropeći (kotao koji lagano rotira) može se poboljšati miješanje materijala i ujednačavanje njegova sastava, a time i dobiti kvalitetniji taljeni MgO.
4. Postignut je visok sadržaj MgO ($w = 98,08\%$) u pripravi mase S-tip M-11 te je povoljniji u odnosu na komercijalno dostupne elektroizolacijske mase.
5. Za uporabu u pripravi elektroizolacijske mase važan uvjet predstavljaju oblik i raspored zrna elektrotaljenog MgO.

6. Mehanička i elektroizolacijska svojstva ovise o promjenama u strukturi kristala MgO.

7. Rezultati granulometrije, nasipne gustoće i mjerenja sipkosti pokazali su da nije došlo do bitnih promjena u odnosu na polazne vrijednosti nakon termičke obrade uzoraka masa za cijevne grijače.

8. Kemijska analiza uzoraka komercijalno dostupnih materijala (tablica 9) pokazuje prisutnost borova(III) oksida (B_2O_3), koji negativno utječe na kakvoću vatrostalnog materijala proizvedenog na osnovi taljenog MgO.

9. Za dobivanje optimalnih mehaničkih i elektroizolacijskih svojstva kod elektrotaljenog MgO treba utvrditi uvjete toplinske obrade.

Na temelju koncipiranih i izvedenih istraživanja proizašli su rezultati iz kojih se može zaključiti da je uz optimalne uvjete u svim fazama postupka moguća priprava taljenog MgO iz kalciniranog magnezita ležišta Strezovce, Kosovo, za primjenu u elektrotermiji.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

A_w	– upijanje vode, % – water absorption, %
H	– tvrdoća, $kg\ mm^{-2}$ – hardness, $kg\ mm^{-2}$
I	– jakost struje, A – electric current, A
m	– masa – mass
T	– ukupno trajanje toplinske obrade, min – total time of heat treatment, min
t_{max}	– vrijeme zadržavanja na najvišoj temperaturi, min – dwell time at maximum temperature, min
U	– napon, V – electric potential difference, V
W	– maseni udjel, % – mass fraction, %
Θ	– difrakcijski kut, ° – diffraction angle, °
ϑ	– temperatura, °C – temperature, °C
ϑ_0	– početna temperatura toplinske obrade, °C – initial thermic treatment temperature, °C
ϑ_{max}	– najviša temperatura toplinske obrade, °C – maximum thermic treatment temperature, °C
ρ_v	– obujamska masa, $g\ cm^{-3}$ – volumic mass, $g\ cm^{-3}$
ρ_b	– nasipna gustoća, $g\ cm^{-3}$ – bulk density, $g\ cm^{-3}$
φ_p	– ukupna poroznost, % – total porosity, %

DTA – diferencijalna termička analiza
– differential thermal analysis

TGA – termogravimetrijska analiza
– thermogravimetric analysis

Literatura

References

1. P. P. Budnikov, D. N. Polubojarinov, Hemičeskaja tehnologija keramiki i ogneporov, Moskva, 1972., str. 123–241.
2. I. S. Kajnarskij, Procesi tehnologii ogneporov, Moskva, 1969., str. 143–257.
3. R. L. Duncan, Synthetic and Natural Magnesias, *Ind. Minerals* **7** (1986) 43–48.
4. M. Vučetić, Ž. Carićević, Investicioni program rekonstrukcije postrojenja elektrotaljenog $MgOCr_2O_3$ u Kosovskoj Kamenici, Sektor za investicije "Magnohrom", Kraljevo, 1982., str. 5–24.
5. M. Vučetić, Utvrđivanje optimalnih uslova termičke obrade granuliranog elektrotaljenog MgO, magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zagreb, 1976., str. 103.
6. M. Vučetić, V. Simonović, Industrijska prerada elektrotaljenog MgO do mase za cevne grejače, Magnohrom, Kraljevo, 1976., str. 23–28.
7. Metode ispitivanja vatrostalnih materijala – Hemiska ispitivanja magnezita i magnezitnih proizvoda, JUS B. D8.225, postupak utemeljen na normama H-2 do H-17, Biblioteka tehničkih knjiga, Magnohrom, Kraljevo, 1984., str. 60–75.
8. S. P. Mitoff, Electronic and Ionic Conductivity in Single Crystals of MgO, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1383–1389.
9. S. Hoda, Sh. Rashani, M. Shaqiri, M. Sadiku, A. Azizi, Kinetika izluživanja kalcija iz dolomita, *Kem. Ind.* **60** (6) (2011) 335–342.
10. E. Ryshkewitch, *Oxide Ceramics*, Academic Press, London, 1960., str. 234–262.
11. J. D. Tretjakov, Termodinamika ferritov, Izdat. Khim., Lenjinograd, 1967., str. 115–172.
12. A. S. Berežnoj, Mnogokomponentnie sistemi oksidov, Naukova Dumka, Kijev, 1970., str. 145–176.
13. R. Kneschke, R. Sahxade, *Berichte der DKG* **46** (1969) 12–21.
14. A. F. Bessonov, V. M. Ustajancev, *Ogneupori* **8** (1965) 30–34.
15. T. Murata, F. S. Howell, K. Itatani, Sinterability of Magnesium-oxide Powder containing Spherical Agglomerates, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1277–1284.
16. N. Petric, B. Petric, E. Tkalčec, V. Martinac, N. Bogdanić, M. Mirošević-Anzulović, Effect of Additives on Sintering of Magnesium Oxide obtained from Sea Water, *Sci. Sinter.* **19** (1987) 81–87.
17. L. Rada, Der Einfluss von Mineralisatoren auf das Sintern von Magnesiumoxid, *Keram. Z.* **48** (1996) 808–811.
18. T. S. Liu, R. J. Stokes, C. H. Li, Fabrication and Plastic Behavior of Single-Crystal MgO-NiO and MgO-MnO Solid-Solution Alloys, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) 276–279.
19. E. Mustafa, N. Khalil, A. Gamal, Sintering and Microstructure of Spinel-Forsterite Bodies, *Ceram. Int.* **28** (2002) 663–667.

SUMMARY**Preparation of Electrically Fused Magnesium Oxide from Calcined Magnesite for Use in Electrothermics**

S. Hoda, I. Zeqiri, M. Sadiku, M. Kelmendi, and B. Baruti*

Nowadays, there is a great need for materials that can withstand oxidative environment at very high temperatures. The most important material for such use is electrically fused MgO with melting point 3098 K and of great importance in the production of high-heat-resistant materials. MgO crystals obtained from melt have a regular structure, with few structural faults, compared to MgO crystals, which are formed at lower temperatures by sintering process.

The goal of this work is the preparation of pure electrically fused MgO for use in electrothermics, from calcinated magnesite. Because the Republic of Kosovo possesses grade magnesite (MgCO_3), in this research for preparation of pure fused MgO in the electromelting furnace in Kosovska Kamenica samples of Strezovce magnesite deposit were used. After granulated fused MgO preparation, the optimum heat treatment and hardness were determined under controlled atmosphere, temperature range, and total time.

Based on the research presented in this paper, it can be concluded that under optimal conditions at all stages, from calcined magnesite deposits of Strezovce, Republic of Kosovo, possible is the preparation of fused MgO for use in electrothermics, of quality comparable to MgO, which is available on the world market.

*Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjisë,
PIM Trepça, 40 000 Mitrovicë, Kosovo*

*Received March 7, 2013
Accepted July 9, 2013*