

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201690338** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2016.06.30

(51) Int. Cl. **C04B 35/04** (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2014.08.05

(54) **ЛИТЬЕВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ СОСТАВЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В
ФОРМИРОВАНИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ МОНОЛИТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ
ФУТЕРОВОК**

(31) **2333/DEL/2013**

(32) **2013.08.05**

(33) **IN**

(86) **PCT/EP2014/066778**

(87) **WO 2015/018813 2015.02.12**

(71) Заявитель:

КАЛЬДЕРИС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:

**Чакраборти Индра Нат, Синха
Саумен, Бисен Раджеш Тилакчанд
(IN)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к литьевым огнеупорным составам на основе магнизиальных заполнителей. Составы в соответствии с изобретением состоят из множества сухих компонентов и множества жидких компонентов, причем упомянутый литьевой огнеупорный состав содержит в расчете на общую массу литьевого огнеупорного состава от 50 до 99 мас.% магнизиального заполнителя; от 0,1 до 10 мас.% углеродистого материала; от 0,1 до 5 мас.% антиоксиданта и безводное связующее. Составы в соответствии с изобретением содержат не более чем 2 мас.% воды; связанного углерода в составе - не более чем примерно 10 мас.%, а антиоксидант выбирают из одного или нескольких карбидных материалов, нитридных материалов, боридных материалов, металлов или металлических сплавов или их комбинаций. Также частью настоящего изобретения является применение составов в литье, вибрационном литье, распылительном литье, торкретировании, самотеке, набивке, торкретировании сухим способом или обмазке, и способ их формирования.

A1

201690338

201690338

A1

ЛИТЬЕВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ СОСТАВЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФОРМИРОВАНИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ МОНОЛИТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ФУТЕРОВОК
ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[01] Настоящее изобретение относится к огнеупорным составам на основе магнезии. Кроме того, изобретение относится к использованию литевых огнеупорных составов на основе магнезии, а также к способам производства монолитных огнеупорных футеровок с использованием упомянутых литевых огнеупорных составов на основе магнезии.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[02] Огнеупорные материалы являются материалами, имеющими свойства, которые делают их пригодными для использования в качестве термостойких барьеров в условиях высоких температур. Магнезиальные огнеупорные материалы (оксид магния, MgO) нашли широкое применение в черной и цветной металлургии в качестве футеровок для металлургических резервуаров, ковшей, печей, тиглей и другого оборудования для защиты от химических и механических деформаций, вызванных жидким металлом и/или шлаком. Магнезиальные огнеупорные материалы часто содержат значительные количества элементарного углерода или углеродсодержащих соединений для повышения производительности. Традиционно, магнезиальные футеровки были изготовлены путем сборки магнезиальных или магнезия-углеродистых кирпичей у внутренней стенки резервуара или оборудования, которое должно быть защищено.

[03] В отличие от футеровок, собранных из отдельных предварительно подготовленных кирпичей, неформованные огнеупорные материалы обладают способностью образовывать бесшовные футеровки и часто упоминаются как монолитные материалы. Монолитные материалы особенно полезны в качестве футеровок для подовых плит вагранки и сифоновых огнеупорных блоков, доменных печей, магистральных проводов, вторичных и качающихся желобов, а в более общем смысле резервуаров или желобов резервуаров, литейных ковшей, разливочных желобов, реакционных камер и желобов, которые содержат, направляют поток,

или подходят для вспомогательной промышленной обработки жидких металлов и шлаков, или любых других высокотемпературных жидкостей, твердых веществ или газов. Огнеупорные материалы на основе оксида магния (монолитные) предпочтительно используются в тех областях, где шлаки и газообразные среды являются основными, так как они устойчивы к щелочным материалам.

[04] Магнезия имеет сильное сродство к воде, в жидкой или газообразной форме, и реагирует с водой с образованием брусита. Формирование или присутствие гидратированной магнезии в огнеупорном составе имеет сильное пагубное воздействие на окончательные характеристики монолитной огнеупорной футеровки. Например, слоеная структура бруситовых кристаллов, образованных вокруг частиц магнезии, может образовывать блоки огнеупорного состава в виде частиц, которые замедляют процесс литья после образования литьевой (влажной) смеси огнеупорного бетона. Если гидратация магнезии происходит после установки футеровки, это может привести к трещинообразованию футеровки, так как превращение магнезии в брусит происходит с высокообъемным расширением. В прошлом использовали добавки, которые предназначены для подавления гидратации MgO, такие как, например, винная кислота, лимонная кислота, борная кислота, фторид магния и микрокремнезем. Присутствие таких добавок, однако, имеет отрицательное воздействие на свойства текучести, механическую прочность, огнеупорность (стабильность при повышенной температуре), стоимость, наряду с некоторыми другими.

[05] В настоящее время, магнезия-углеродистые монолитные составы не являются общедоступными. Магнезиальные литьевые огнеупорные составы могут быть использованы в качестве торкретов для восстановления магнезия-углеродистых кирпичных футеровок. Предоставление магнезия-углеродистых литьевых огнеупорных составов, с одной стороны, обеспечило бы внедрение монолитных магнезия-углеродистых футеровок, а с другой стороны, обеспечило бы использование этих составов в качестве торкрета для восстановления магнезия-углеродистых кирпичных футеровок, имеющих улучшенную совместимость с кирпичными футеровками.

[06] Важные свойства огнеупоров - это их механические,

химические и термические сопротивления. Механическое сопротивление обычно оценивается с использованием предела прочности при изгибе (MOR; также известный как предел прочности на изгиб) и предела прочности при сжатии (CCS). В данной области техники, значения MOR – 50 кг/см² или более, CCS – 100 кг/см² или более считаются приемлемыми для использования в качестве монолитных огнеупоров.

[07] Таким образом, задача настоящего изобретения – предоставить литьевые огнеупорные составы на основе магнезии и углерода, а также имеющие улучшенные свойства.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[08] Настоящее изобретение определено в прилагаемой формуле изобретения.

[09] В частности, настоящее изобретение воплощено посредством литьевого огнеупорного состава, состоящего из сухих и влажных фракций (жидкие составляющие), причем каждая фракция содержит множество сухих или влажных компонентов, в зависимости от конкретного случая. Литьевого огнеупорный состав по настоящему изобретению содержит, в расчете на общую массу литьевого огнеупорного состава, от 50% масс. до 99% масс. магнезиального наполнителя, и от 0,1% масс. до 10% масс. углеродистого материала, и от 0,1% масс. до 5% масс. антиоксиданта, и безводное связующее. В соответствии с настоящим изобретением, содержание воды в литьевом огнеупорном составе – 2% масс. или менее, а содержание связанного углерода в составе не более, чем примерно 10% масс.. В соответствии с настоящим изобретением, антиоксидант может быть выбран из одного или нескольких карбидных материалов, или из одного или нескольких нитридных материалов, или из одного или нескольких боридных материалов, или одного или нескольких металлов или металлических сплавов, или из их комбинаций.

[10] В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, углеродистый материал состава, по меньшей мере, частично присутствует в виде покрытия на поверхности состава магнезиального наполнителя. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, покрытие на

поверхности магнезиального наполнителя дополнительно содержит одно или несколько безводных связующих, или один или несколько твердых углеводородов, или один или несколько антиоксидантов, или их комбинацию.

[11] В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, углеродистый материал, присутствующий в литьевом огнеупорном составе, выбирают из природного графита, синтетического графита, нефтяного кокса, сажи, плавкого углерода, смолы, и их комбинаций.

[12] В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, антиоксидант, присутствующий в литьевом огнеупорном составе, выбирают из карбида бора, карбида кремния, нитрида кремния, бориды кальция, бориды циркония, металлического алюминия, металлического цинка, металлического кремния, одного или нескольких алюминиево-магниевых сплавов, одного или нескольких цинко-магниевых сплавов, одного или нескольких цинко-алюминиево-магниевых сплавов, или их комбинаций, таких как, например металлического алюминия и/или карбида бора.

[13] В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, безводное связующее, присутствующее в литьевом огнеупорном составе, содержит одну или несколько фенольных смол или одну или несколько эпокси-соединений или их комбинацию. Альтернативно, безводное связующее, присутствующее в литьевом огнеупорном составе, содержит одну или несколько этерифицированных жирных кислот, таких как этерифицированные растительные масла или биодизели, или их комбинации. Этерифицированная жирная кислота может иметь молекулярную массу в диапазоне от 1000 до 10000 и/или вязкость в диапазоне от 20 до 150 сПз.

[14] В соответствии с дополнительными вариантами осуществления настоящего изобретения, литьевой огнеупорный состав может дополнительно содержать одну или несколько добавок, таких как, например, диспергаторы, модификаторы вязкости, отвердители, ускорители, поверхностно-активные вещества, и/или сшивающие катализаторы.

[15] Кроме того, важная часть настоящего изобретения -

использование литьевого огнеупорного состава в формировании или восстановлении монолитного огнеупорного состава посредством литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки, торкретирования сухим способом или обмазки, например, в формировании монолитной огнеупорной футеровки.

[16] Кроме того, часть настоящего изобретения является способом изготовления монолитной огнеупорной футеровки, содержащим стадии: обеспечение смеси из, по меньшей мере, части упомянутого множества сухих компонентов с целью получения сухой смеси, обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов, за исключением отвердителей, с целью получения жидкой смеси, смешивание предоставленной сухой смеси с предоставленной жидкой смесью и в некоторых случаях добавление одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, укладка полученного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава с использованием литья, вибрационного литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки или торкретирования сухим способом, и отверждение встроенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава с целью получения монолитной огнеупорной футеровки. В некоторых случаях, один или несколько отвердителей добавляют в гомогенизированный литевой огнеупорный состав перед стадией укладки.

[17] В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере, часть углеродистого материала включают в смесь из одного или нескольких жидких компонентов при предоставлении смеси из одного или нескольких жидких компонентов.

[18] В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, способ используют для предоставления монолитных огнеупорных футеровок, имеющих предел прочности при изгибе (MOR) в диапазоне от 50 кг/см² или более, например, от 50 до 200 кг/см², и/или предел прочности при сжатии (CCS) в диапазоне от 100 кг/см², например, от 100 до 400 кг/см², и/или пористость в диапазоне от 5 до 12%. Отверждение на конечной

стадии способа может быть осуществлено при температуре от 150°C до 250°C, как например, при температуре от 180°C до 220°C, например, при температуре около 200°C, в течение от 12 до 36 ч, например, в течение примерно 24 ч.

[19] Кроме того, часть настоящего изобретения представляет собой способ восстановления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий стадии: обеспечение смеси из, по меньшей мере, части упомянутого множества сухих компонентов с целью получения сухой смеси, обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов, за исключением отвердителей, с целью получения жидкой смеси, смешивание предоставленной сухой смеси с предоставленной жидкой смесью и, в некоторых случаях, добавление одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, введение упомянутого гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (с), в монолитную огнеупорную футеровку, которая должна быть восстановлена, с использованием обмазки; и отверждение упомянутого введенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (е) с целью получения восстановленной монолитной огнеупорной футеровки. В некоторых случаях, один или несколько отвердителей добавляют в гомогенизированный литевой огнеупорный состав перед стадией укладки.

[20] Следует понимать, что нижеследующее подробное описание настоящего изобретения и ссылки на экспериментальные результаты относятся к примерным вариантам осуществления настоящего изобретения и их не следует ограничивать объемом формулы изобретения.

Подробное описание изобретения

[21] Настоящее изобретение в соответствии с прилагаемой формулой изобретения предоставляет, по существу, безводный магниезиальный состав на основе магнезии для использования в качестве литьевого огнеупорного материала. Было обнаружено, что сочетание безводных связующих, антиоксидантов и углеродистых материалов с магниезиальным наполнителем предоставляет литьевые

огнеупорные составы, которые могут быть использованы как для производства монолитных огнеупорных футеровок, так и в качестве торкретированных составов для восстановления поврежденного огнеупорных (кирпичных) структур.

Оксид магния

[22] В соответствии с настоящим изобретением, литьевой огнеупорный состав содержит от 50% масс. до 99% масс. MgO, такого как наполнитель MgO. Содержание оксида магния литьевого огнеупорного состава может быть выше примерно 60% масс., такое как, например, выше примерно 70% масс., такое как, например, от примерно 80% масс. до 98% масс., или от примерно 85% масс. до 95% масс. Магnezия, содержащаяся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть коммерчески доступной плавленной магnezией, которая обычно имеет чистоту примерно 97%.

[23] Магnezия, содержащаяся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может иметь широкое распределение частиц по размерам меньше 5 мм так, что она содержит значительные количества частиц, имеющих диаметр частицы от 2 до 5 мм, и частиц, имеющих диаметр от 1 до 2 мм, и частиц, имеющих диаметр от 0,5 до 1 мм, и частиц, имеющих диаметр меньше 0,5 мм, и частиц, имеющих размер - 170 меш (88 мкм) или меньше.

[24] В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения, распределение частиц по размеру магnezии, используемой в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, является многомодальным распределением, таким как, например, бимодальное распределение. Как используется здесь, в бимодальном распределении частиц по размерам, отображающая кривая которого показывает два различных пика, так и в многомодальном, отображающая кривая показывает два или более различных пика. Например, кривая, отображающая распределение частиц по размерам магnezии, содержащейся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может иметь первый максимальный пик при размере частиц от 2 до 5 мм, и второй максимальный пик при размере частиц меньше, чем 88 мкм. Кроме того, например, кривая, отображающая распределение частиц

по размерам магнезии, содержащейся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может иметь первый максимальный пик при размере частиц от 2 до 5 мм, и три дополнительных максимальных пика при размере частиц примерно 40 мкм, примерно 18 мкм и примерно 4 мкм. Кроме того, магнезия, содержащаяся в составе в соответствии с настоящим изобретением, может содержать сверхтонкий компонент, состоящий из (а) измельченной магнезии (плавленной магнезии или жженой магнезии из морской воды или намывной жженой магнезии) с d_{50} между 1,5 и 4 мкм, или близким к размеру кристалла; или (b) осажденной (каустической) магнезии, имеющей d_{50} меньше 1,5 мкм и удельную площадь поверхности по БЭТ методу в диапазоне от 5 до 500 $\text{м}^2 \times \text{г}^{-1}$; или (с) магнезии, полученной в результате химической дезинтеграции магниевых силикатов и имеющей удельную площадь поверхности по методу БЭТ в диапазоне от 1 до 10 $\text{м}^2 \times \text{г}^{-1}$.

Углеродистый материал

[25] Углеродистый материал, содержащийся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть выбран из широкого разнообразия углеродистых соединений, включающих в себя природный графит, синтетический графит, нефтяной кокс, сажу, плавкий углерод, смолу и их комбинации. Углеродистый материал может быть выбран таким образом, чтобы общий литевой огнеупорный состав по настоящему изобретению не содержал более, чем 10% масс. связанного углерода. Специалисту в данной области техники будет понятно, что жидкие компоненты состава в соответствии с изобретением не будут предоставлять составу любой связанный углерод. Связанный углерод в продукте будет, таким образом, образовываться только из твердых углеродистых материалов. В одном варианте осуществления, это не является предпочтительным, чтобы углеродистый материал выбирали из смолы, дерева или угля.

[26] В одном из вариантов осуществления, углеродистый материал присутствует в виде среднетермальной сажи. В одном варианте осуществления, углеродистый материал, по меньшей мере, частично присутствует в виде пластинок графита, имеющих средний

размер частиц меньше, чем 72 меш (менее 200 мкм).

[27] В одном из вариантов осуществления, углеродистый материал, по меньшей мере, частично присутствует в литьевом огнеупорном составе в соответствии с изобретением в виде графита в покрытии на поверхности частиц магнезии. Покрытые частицы магнезии получают посредством смешивания частиц графита с органическим связующим, с последующей обработкой частиц магнезии с упомянутой комбинацией графит/связующее. Использование графита в покрытиях на частицах магнезии в соответствии с настоящим изобретением имеет то преимущество, что часто встречающиеся проблему химии поверхности графита, такую как пониженная смачиваемость и высокий коэффициент формы, ведущих к ухудшению свойств смешивания в огнеупоре и понижающих его текучесть, избегают.

Антиоксидант

[28] Антиоксидант, содержащийся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, выбирают из одной или нескольких карбидных материалов, или из одного или нескольких нитридных материалов, или из одного или нескольких боридных материалов, или из одного или нескольких металлов или металлических сплавов, или из их комбинаций. Более конкретно, он может быть выбран из ряда веществ, включающих в себя карбид бора, карбид кремния, нитрид кремния, борид кальция, борид циркония, металлического алюминия, металлического цинка, металлического кремния, металлического бария, металлического титана, алюминиево-магниевых сплавов, цинко-магниевый сплав, цинко-алюминиево-магниевый сплав, и их комбинаций.

[29] В одном варианте осуществления, антиоксидант представляет собой металлический алюминий и/или карбид бора, такой как, например, смесь металлического алюминия и карбида бора. В одном варианте осуществления, металлический алюминий может присутствовать в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением в количестве от 0,1% масс. до 5% масс., таком как, например, в количестве от 1% масс. до 3% масс., таком как, например, примерно 2% масс. В одном варианте осуществления, карбид бора может присутствовать в литьевом

огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением в количестве от 0,1% масс. до 5% масс., таком как, например, в количестве от 0,5% масс. до 2% масс., таком как, например, примерно 1% масс.

[30] В одном из вариантов осуществления, не является предпочтительным, когда антиоксидант выбирают из нитрида ферросилиция, из SiAlON (оксинитридов), или из щелочных металлов.

Безводное связующее

[31] Безводное связующее, содержащееся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть выбрано из (a) многоатомных соединений, (b) эпоксидных соединений, в некоторых случаях, в сочетании с аминными отвердителями, (c) изоцианатов, (d) агентов, изменяющих скорость реакции или сшивающих агентов, (e) полиэфирных смол, (g) разбавителей, (h) поверхностно-активных агентов, а также их комбинаций.

[32] В одном из вариантов осуществления, многоатомные соединения для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из фенольной резольных смол, полиэфир-полиолов, включающих в себя полиэтилен-гликоль, полипропилен-гликоль, политетраметилен-гликоль; сложных полиэфир-полиолов из алифатических и/или ароматических поликарбонатов, поликапролактонов, адипатов, терефталатов и их смесей. Также пригодными в соответствии с настоящим изобретением являются полигидроксильированные натуральные масла и/или их производные, такие как льняное масло, и касторовое масло. В одном варианте осуществления, неотъемлемое содержание воды гидроксидного несущего элемента не превышает 2,0% масс. Полифункциональные водосодержащие соединения, используемые в настоящем изобретении, могут иметь молекулярную массу в диапазоне от 600 или выше, и количество функциональных групп - 2 или более. Примеры конкретных многоатомных соединений дополнительно включают в себя, но не ограничиваются ими, Valires RO 100.02, Valires RO 100.42, Valires RD 300.25, Corrosol

433264, такие соединения, как описано в "Химии и технологии полиолов для полиуретанов», как опубликовано Smithers Information Лтд (Январь 2005) на страницах с 400 по 407, с 424 по 431 и с 439 по 455. В одном варианте осуществления, многоатомный компонент или смесь компонентов должна содержаться в литьевом огнеупорном составе в соответствии с изобретением в количестве в диапазоне от 1,0 до 6,0% масс., в расчете на общую массу состава.

[33] В одном из вариантов осуществления, эпокси-соединения для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть жидкостью, имеющей эквивалентную эпоксидную массу в диапазоне от 150 до 250 (г/эquiv). Вязкость эпоксидной смолы может быть в диапазоне от 500 до 20000 мПа·с, например, в диапазоне от 500 до 15000 мПа·с. Количество функциональных групп эпоксидной смолы может быть 2 или более глицидильных групп на молекулу. Подходящим исходным эпоксидным материалом может быть эпихлоргидрин-функционализированная новолачная смола (доступная под торговым названием D.E.N * 431 эпоксидный Novalak от DOW), и те, которые описаны в "Химии и технологии полиолов для полиуретанов", как опубликовано Smithers Information Лтд (январь 2005) на страницах с 455 по 456. В одном варианте осуществления, эпокси-соединения или их смесь могут содержаться в литьевом огнеупорном составе в соответствии с изобретением в количестве в диапазоне от 1,0 до 6,0% масс., в расчете на общую массу состава. Эпокси-соединения, в некоторых случаях, используют в сочетании с аминными отвердителями.

[34] В одном из вариантов осуществления, изоцианаты для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из ароматических изоцианатов, алифатических изоцианатов или комбинации ароматических и алифатических изоцианатов. Изоцианаты могут иметь количество функциональных групп изоцианата (-NCO) 2 или более. Конкретные изоцианаты могут быть полиизоцианатами, такими как 4,4'-

дициклогексилметан диизоцианат (H12MDI), 1,4-циклогексан диизоцианат (CHDI), 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексил изоцианат, т.е. изофорондиизоцианат (IPDI), 2,4- и 2,6-толуол диизоцианат (TDI) или их смеси, толуидин диизоцианат, 2,2'-, 2,4'- и/или 4,4'-дифенилметилен диизоцианат (MDI) или их смеси, 1,2-нафтилен диизоцианат, ксилол диизоцианат, тетраметил-ксилол диизоцианат (TMXDI) и их смеси. Дополнительные подходящие изоцианаты для использования в настоящем изобретении являются коммерчески доступными, например, от BAYER (Lupranat), BASF (Desmodur), Huntsman (Suprasec), или других поставщиков. Связанные полиизоцианаты, и те, которые содержат гетероатомы, также пригодны для использования в настоящем изобретении и включают в себя полиизоцианаты, содержащие карбамидные, уретановые, биуретовые, аллофонатные, эритидиндионовые, изоциануратные, имидные, карбодимидные, уретонимидные группы и подобные им. Один подходящий изоцианат для использования в настоящем изобретении является полимерной формой MDI, с вязкостью в диапазоне от 100 до 5000 мПа×с, например, от 100 до 2000 мПа×с. Также подходящими для настоящего изобретения являются форполимеры на основе изоцианата, синтезированные из полиизоцианатов, многоатомные соединения, форполимеры изоцианата. Все вышеперечисленные многоатомные соединения пригодны в качестве исходных материалов для синтеза форполимеров полиизоцианата с количеством $-NCO$ 2 или более. Содержание изоцианата может быть в диапазоне от 10 до 50% масс. от содержания общего связующего в составе, и может составлять от 0,5 до 5,0% масс. от содержания литьевого огнеупорного состава в соответствии с изобретением.

[35] В одном из вариантов осуществления, агенты, изменяющие скорость реакции, или сшивающие агенты для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из двухвалентных металлических катализаторов, таких как металлы, способные образовывать подходящие окислительно-восстановительные пары, выбранные из соединений, содержащих кобальт, свинец, марганец, церий, кальций, цинк,

цирконий, или их смеси. В одном варианте осуществления, они могут быть выбраны из 2-этилгексоната свинца, 2-этилгексоната и 2-этилгексоната церия. Эти агенты имеют двойную функцию как полиуретановый катализатор или инициатор радикальной полимеризации в полиэфирных смолах. В одном варианте осуществления, агенты, изменяющие скорость реакции, или сшивающие агенты должны содержаться в литьевом огнеупорном составе согласно изобретению в сочетании с многоатомным компонентом в количестве в диапазоне от 0,1 до 5,0% масс., в расчете на общую массу многоатомного компонента. Эпоксисоединения, в некоторых случаях, используют в сочетании с ДРА (N-(3-диметиламинопропил)-N, N-диизопропаноламин) и/или аминной ускоряющей добавкой.

[36] В одном из вариантов осуществления, полиэфирная смола для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть виниловым полиэфиром, не содержащим стирол (например, растворенном в метакрилатах), который является сшиваемым с перекисью и окислительно-восстановительными парами металла (коммерческое название - Alcotac Premium 100). Она может быть использована в сочетании с другими связующими и выступать в качестве активного разбавителя в составе в соответствии с настоящим изобретением.

[37] В одном из вариантов осуществления, разбавители для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литьевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из органических и неорганических сложных эфиров, алифатических и ароматических углеводов. Подходящие органические сложные эфиры включают в себя, но не ограничиваются ими, фталевую кислоту, адипиновую кислоту, себациновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, итаконовую кислоту и лимонную кислоту. Подходящие неорганические сложные эфиры включают в себя, но не ограничиваются ими, триэтилфосфат и трис-(1-хлор-2-пропил) фосфат. Подходящие ароматические углеводороды включают в себя ксилолы, толуол, нафталин, растворяющую нефть тяжелую ароматику,

гидрированные нафтеновые дистилляты и керосин (фракционный дистиллят от 90°C до 152,5°C). Подходящие продукты переработки масел включают в себя полимеризованное масло кешью и касторовое масло. Подходящие коммерческие разбавители доступны под торговыми названиями Sovermol 1058, Durez 37033, Nytex 4700, Nyprint 863 и Nyflex 223. В одном варианте осуществления, разбавитель или смесь разбавителей может содержаться в литьевом огнеупорном составе согласно изобретению в количестве в диапазоне от 0,1 до 1,0% масс., в расчете на общую массу состава.

[38] В одном варианте осуществления, поверхностно-активный агент для использования в качестве безводного связующего, содержащегося в литьевом огнеупорном составе согласно настоящему изобретению, может быть Soisperse® 3000 (полимерным диспергатором, предоставляемым Lubrizol, Лтд., Блейкли, Великобритания; Но. по реестру 86753-77-7), и функционирует, чтобы повысить характеристики укладки литьевого огнеупорного состава согласно настоящему изобретению. В одном варианте осуществления, поверхностно-активный агент, содержащийся в литьевом огнеупорном составе согласно настоящему изобретению, присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 1,0% масс., в расчете на общую массу состава.

[39] В одном из вариантов осуществления, связующее, присутствующее в литьевом огнеупорном составе согласно изобретению, представляет собой одну или несколько этерифицированных жирных кислот (ЕФА), таких как этерифицированные растительные масла и/или этерифицированные биодизели, присутствующие в составе, как часть покрытия графита и ЕФА на агрегированных частицах магнезии. В одном варианте осуществления, этерифицированная жирная кислота имеет молекулярную массу, варьирующуюся в диапазоне от 1000 до 10000, и/или вязкость в диапазоне от 20 до 150 сПз.

[40] В одном из вариантов осуществления, это не является предпочтительным, когда связующее представляет собой термопластичную смолу или природную смолу.

Содержание влаги

[41] Литьевые огнеупорные составы по настоящему изобретению являются особенными в том, что они содержат не более, чем 2% масс. воды, например, не более, чем 1% масс. воды, или даже не более, чем 0,5% масс. воды. Не существует технического нижнего предела для количества воды, присутствующей в составах, так как вода не требуется в составе согласно изобретению, чтобы эффективно работать. Как описано во вступительной части настоящей заявки, вода часто вредна для работы огнеупоров, содержащих магнезию, вследствие образования брусита в составе, в результате гидратации магнезии. Нижний предел содержания воды в составе определяется внешними факторами, такими как влага в атмосфере, стоимость и легкость осушки компонентов и оборудования, и т.д. Любая вода, присутствующая в составе, есть там изначально и не включается в качестве отдельного или заблаговременно подготовленного компонента. В соответствии с настоящим изобретением, литевой огнеупорный состав имеет твердые и (безводные) жидкие компоненты, которые делают смесь литевой и/или огнеупорной. Было показано, что безводные жидкие компоненты обеспечивают достаточную текучесть состава для того, чтобы быть практичными для укладки, например, в металлургических ковшах, чтобы образовывать монолитные огнеупорные футеровки после отверждения.

Связанный углерод

[42] В соответствии с настоящим изобретением, литевой огнеупорный состав содержит не более, чем 10% масс. связанного углерода. В одном варианте осуществления, литевой огнеупорный состав содержит не более, чем 8% масс. и не менее, чем 3% масс. связанного углерода, например, не более, чем 6% масс. связанного углерода, в том числе, например, от 3,5 до 5,5% масс. связанного углерода. Связанный углерод является производным твердых углеводородов, присутствующих в составе. Включение твердых углеводородов позволяет получить улучшенную теплопроводность, термостойкость и/или стойкость к коррозии в конечном продукте.

[43] Количество связанного углерода в составе определяют в соответствии с методикой индийского стандарта IS 1350 (Часть 1,

1984). Согласно этому стандарту, 1 г материала сушат при 108°C в течение одного часа. Потеря веса отражается как процент влаги (А). Затем, 1 г материала обрабатывают при температуре 800°C в течение одного часа, а оставшийся материал отражается, как зола (В). Затем, 1 г материала обрабатывают при температуре 900°C в течение 7 минут в условиях воздушного исключения. Потеря веса, минус (А), отражается, как летучее вещество (С). Связанный углерод определяется как процентное содержание по формуле: $100 - A - B - C$.

[44] Количества связанного углерода различных компонентов, используемых в соответствии с настоящим изобретением, показаны в следующей Таблице А:

Таблица А

Материал	Связанный углерод, %
Плавленная магнезия, покрытая графитом	3,8
Среднетермальная сажа	99,5
В ₄ С	18
Графит, покрытый ЕГА	60
Плавкий углерод, полученный из каменноугольной смолы	82,5
Пластинки графита (94%)	94

Использование составов

[45] Было обнаружено, что, кроме того, литьевые огнеупорные составы пригодны для использования в формировании монолитных огнеупорных футеровок для металлургических резервуаров посредством литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки, или торкретирования сухим способом. Они также пригодны в качестве растворов торкретирования или обмазочных растворов для восстановления магнезия-углеродистых кирпичных футеровок. Способы формирования монолитных огнеупорных футеровок и восстановления магнезия-углеродистых кирпичных футеровок известны в данной области техники.

[46] Эти использования образуют часть изобретения согласно настоящей заявке.

Способ формирования

[47] В соответствии с настоящим изобретением, литьевые огнеупорные составы могут быть получены посредством: (a) обеспечения смеси, по меньшей мере, частью упомянутого множества сухих компонентов литьевого огнеупорного состава настоящего изобретения с целью получения сухой смеси; (b) обеспечения смеси одним или несколькими жидкими компонентами любого из литьевых огнеупорных составов настоящего изобретения с целью получения жидкой смеси; (c) смешивания сухой смеси с жидкой смесью и, в некоторых случаях, добавления одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава; (d) в некоторых случаях, добавления одного или нескольких отвердителей в упомянутый гомогенизированный литьевой огнеупорный состав; (e) укладки упомянутого гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (c) или (d), с использованием литья, вибрационного литья, распылительного литья, самотека, набивки, или торкретирования сухим способом; и (f) отверждения упомянутого встроенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e) с целью получения монолитной огнеупорной футеровки. В конце стадии (e) состав оставляют схватиться, чтобы предоставить керамический сырец для отверждения на стадии (f). Во время стадии схватывания, состав просто оставляют при комнатной температуре. Во время стадии отверждения (f), происходит образование связи для развития прочности и устойчивости схватившейся монолитной футеровки, и состав может быть нагрет до температуры от 150°C до 250°C, или до температуры примерно 200°C, в течение периода от 12 ч до 36 ч, например, в течение примерно 24 ч во время стадии отверждения (f).

[48] В соответствии с одним альтернативным вариантом осуществления, стадии (b) и (d) проводят одновременно на стадии (b'). В этом случае, любой отвердитель в композиции сначала смешивают с одним или несколькими дополнительными жидкими компонентами (стадии (b) и (d)), и после этого сухую смесь и жидкую смесь (включающую любой отвердитель) смешивают с

возможным добавление одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава. Упомянутый гомогенизированный литевой огнеупорный состав затем может быть использован на дополнительной стадии (e') в процессе торкретирования, с последующим отверждением (f') с целью получения монолитной огнеупорной футеровки.

[49] В соответствии с одним альтернативным вариантом осуществления, по меньшей мере, часть углеродистого материала в литевом огнеупорном составе не включают в предоставленную твердую смесь, но включают или растворяют в жидкой смеси стадии (b).

Примеры

[50] В дальнейшем, предел прочности при изгибе (MOR) и предел прочности при сжатии (CCS) были измерены в соответствии с индийским стандартом IS 10570. Испытания на текучесть были проведены в соответствии с европейским стандартом EN 1402.

Пример 1

[51] В соответствии с первоначальными исследованиями, литевой огнеупорный состав на основе магнезии, содержащий безводные связующие, согласно настоящему изобретению сравнивали с составами, содержащими водные системы. Составы сравнивали по (a) интенсивности потока после смешивания и (b) по их устойчивости к гидратации с использованием визуального наблюдения трещин, затем составы выдерживали в течение 24 часов при температуре 80°C при относительной влажности 90%. Составы перечислены в Таблице 1, с указанными общими жидкостными количествами:

Таблица 1

	Сравнительный пример	Пример 1
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	23	30
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	14	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	13	10
Плавленая магнезия 97 -0,5 мм	14	14
Плавленая магнезия 97 -170 меш	26,5	29,4

Реактивная магнезия	3	
Среднетермальная сажа	3,6	3,6
Металлический алюминий		2
B ₄ C	0,7	1
SHMP	0,2	
Натриевая соль полинафталин сульфоновой кислоты	0,035	
Лимонная кислота	0,03	
Высокоалюминатный цемент	2	
Полипропиленовое волокно	0,05	
% воды	5,7	
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения		4,37
Ускоритель		0,01
Разбавитель		0,7
Общее количество жидкости-1		5,08
Отвердитель (Жидкость-2)		0,9
Общее количество жидкости (Жидкость-1+Жидкость-2)	5,7	5,98
Связанный углерод (%)	3,71	3,76

[52] Разбавитель, используемый в Примере 1, представляет собой этерифицированный жирный эфир.

[53] Реологические свойства составов приведены в Таблице 2:

Таблица 2

	Сравнительный пример	Пример 1
T ₀ , %	100	101
T ₃₀ , %	100	70
Время схватывания, минуты	90	240

[54] Оба состава имеют похожие свойства текучести, в то время как время схватывания состава в соответствии с настоящим изобретением длиннее, но все еще приемлемо. Что касается устойчивости к гидратации, было обнаружено, что в сравнительном примере, образование трещин было высоким, что связано с образованием брусита в составе, наряду со слабым массовым связыванием. С другой стороны, никакого развития трещины не

наблюдалось в Примере 1 согласно изобретению.

[55] Дополнительные эксперименты показали, что образование брусита в сравнительном примере достигало максимума при температуре 150°C.

[56] Было сделано заключение, что концепция изобретения с использованием безводного связующего позволяет иметь более лучшую и более легкую дисперсию углерода (графита), чем в воде, что показано посредством более лучшей текучести при постоянной объемной доле жидкостей. Кроме того, присутствие безводного связующего приводит к высокой устойчивости в гидратационном испытании, в то время как состав на водной основе имеет очень плохую устойчивость в гидратационном испытании.

Примеры с 2 по 5

[57] Четыре литевых огнеупорных состава в соответствии с изобретением были приготовлены наряду с составом с магниезильным силикатным гидратным связующим (высокодисперсный оксид кремния и вода, включенные в состав). Составы приведены в Таблице 3:

Таблица 3

	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Сравни- тельный Пример 2
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	30		30	30	23
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10		10	10	14
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	10	10	9	9	13
Плавленая магнезия 97 -0,5 мм	14	14	18	18	14
Плавленая магнезия 97 -170 меш	19	19	18	14,4	28
Покрытая графитом плавленая магнезия 97 2/5мм		30			

Покрытая графитом плавленная магнезия 97 1/2мм		10			
Плавленная магнезия 97 250 меш	10,4	10,4	6,4	10	
Графит, покрытый ЕГА			1,33		
Плавкий углерод, полученный из каменноугольной смолы			1	1	
Графит + 72 меш (пластинки 94%)				1	
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04	0,04	0,04	
Высокодисперсный оксид кремния	0	0	0	0	5
Среднетермальная сажа	3,6	3,6	3,6	3,6	3
Металлический алюминий	2	2	2	2	
В ₄ С	1	1	1	1	
Модифицированный окси- лигнин	0	0	0	0	0,35
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	4,2	4,63	5,03	4,63	
Ускоритель	0,0096	0,005	0,005	0,005	
Разбавитель	0,673	0,7	0,7	0,7	
Общее количество жидкости-1	4,88	5,33	5,735	5,335	
Отвердитель (жидкость- 2)		0,95	0,72	0,95	
% воды	0	0	0	0	4,8
Общее количество жидкости (жидкость 1+2)	5,75	6,285	6,455	6,285	4,8

Связанный углерод (%)	3,76	5,28	5,38	5,52	2,98
-----------------------	------	------	------	------	------

[58] Состав в соответствии с Примером 2 аналогичен Примеру 1. Состав в соответствии с Примером 3 содержит магнезию, покрытую графитом. Состав в соответствии с Примером 4 содержит графит, покрытый этерифицированными жирными кислотами, и плавкий углерод, полученный из смолы. Состав в соответствии с Примером 5 содержит графитовые пластинки, имеющие диаметр частиц в диапазоне от 106 до 250 мкм и плавкий углерод, полученный из смолы.

[59] Реологические свойства составов и CCS неотвержденных составов представлены в Таблице 4:

Таблица 4

	Сравнительный Пример 2	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
T ₀ , %	130	97	100	76	72
T ₃₀ , %	130	35	30	0	55
Время схватывания, минуты	420	135	150	180	270
CCS (1 день), кг/см ²	30	24	18	20	18

[60] Сделан вывод, что в то время как составы согласно Примерам со 2 по 5 имеют реологические свойства, которые не так хороши, как в Сравнительном Примере 2, значения остаются в пределах допустимого диапазона.

Дополнительные тесты

[61] Составы Примеров с 1 по 5 и сравнительного Примера 2 были отверждены/спечены при различных условиях, и физические данные, полученные для предела прочности при изгибе (MOR), предела прочности при сжатии (CCS), непрерывного линейного изменения (PLC), кажущейся пористости (AP), объемной плотности (VD) и полной пористости (TP) представлены в Таблицах с 5 по 7:

Таблица 5

	Сравнительный Пример 2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
MOR, кг/см ²	238	80	93	56	109,5	53
CCS, кг/см ²	603	183	151,33	128,67	198,5	173
AP, %	5,5	8,3		7,68	8,025	6,65
BD, г/см ³	2,97	2,75		2,74	2,67	2,61
TP, %	8,6	12,22				

Примеры с 1 по 5 отверждены при 200°C в течение 24 часов;
Сравнительный Пример отвержден при 150°C в течение 24 часов

Таблица 6

	Сравнительный Пример 2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
MOR, кг/см ²	67	39,5	48,5	45	66	66
CCS, кг/см ²	316	132	150,67	168	184	174
PLC, %	-0,12	-0,18	-0,15	-0,56	-0,06	-0,12
AP, %	14,23	13,23	13,82	14,91	14,09	6,65
BD, г/см ³			2,65	2,69	2,61	2,61
TP, %			16,67			

Примеры с 1 по 5 обжигали при температуре 800°C в течение 3 часов; Сравнительный Пример обжигали при 1000°C в течение 3 часов.

Таблица 7

	Сравнительный Пример 2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
MOR, кг/см ²	147	32	51,5	47	26	26

CCS, кг/см ²	350	161	179	150,5	149,5	63
PLC, %	0,12	0,18	0,33	0,13	0,305	0,62
AP, %	13,81	13,23		15,81	16,225	15,61
BD, г/см ³				2,68	2,59	2,52

Примеры с 1 по 5 и сравнительный пример обжигали при 1550°C в течение 3 часов.

[62] Сделан вывод, что, несмотря на то, что значения MOR и CCS в составах согласно настоящему изобретению не столь высоки, как в сравнительном примере, они, тем не менее, считаются приемлемыми для использования. Кроме того, было показано, что никакого значительного ухудшения непрерывного линейного изменения, пористости и объемной плотности не наблюдается в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением.

[63] Составы в соответствии с Примерами со 2 по 5 и Сравнительным Примером 2, а также коммерчески полученный MgO-C кирпич, были в дальнейшем испытаны на их коррозионную стойкость. Стойкость к коррозии была испытана с помощью испытания на индукционной печи с 9060 г стали (AFNOR XC 48) и 600 г шлака, используя три цикла плавки, каждый по 2 часа. Использованный шлак имел следующий состав: Al₂O₃: 8,10% масс.; CaO: 44,39% масс.; Cr₂O₃: 0,14% масс.; FeO: 15,44% масс.; K₂O: 0,18% масс.; MgO: 5,58% масс.; MnO: 1,82% масс.; Na₂O: 0,11% масс.; P₂O₅: 0,97% масс.; SO₃: 0,70% масс.; SiO₂: 21,72% масс.; TiO₂: 0,66% масс.; ZrO₂: 0,05% масс.; V₂O₅: 0,14% масс.. После каждого цикла шлак был заменен непрореагировавшим шлаком. Реальная температура, измеренная с помощью пирометра, должна быть 1654°C (средняя) и 1743°C (максимальная). Коммерчески полученный кирпич был получен от огнеупоров Тата и содержал 97,4% чистого MgO, и имел кажущуюся пористость 3,7%, объемную плотность 2,98 г/см³, CCS 342 кг/см², и содержание углерода, определенное с помощью элементного анализа, 10,9% масс. (как указано производителем). Результаты коррозионных испытаний представлены в Таблице 8.

Таблица 8

	Сравни- тельный Пример 2	MgO-C кирпич	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
Глобальная коррозия (мм ²)	1849,5	178,3	888,5	792	819	690,5

[64] Показано, что составы в соответствии с Примерами со 2 по 5 значительно улучшили коррозионную стойкость, по сравнению со Сравнительным Примером 2, хотя и не так сильно, как кирпичи MgO-C в соответствии с существующим уровнем техники. По этой причине составы согласно Примерам со 2 по 5 являются подходящими как в качестве литевых огнеупорных составов для формирования монолитной футеровки, так и в качестве торкретированных составов для восстановления и/или замены поврежденных кирпичей в огнеупорных кирпичных футеровках.

Примеры 7 и 8 – распределение частиц по размеру

[65] Были приготовлены литевые огнеупорные составы в соответствии настоящему изобретению, в которых магнезиальный компонент имеет многомодальное распределение частиц по размерам. Их будут сравнивать с Примером 1, а компоненты составов приведены в Таблице 9:

Таблица 9

	Пример 1	Пример 7	Пример 8
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	30	30	40
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10	10	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	10	10	7
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	14	14	8
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =14 мкм)	29,4	19	18,4
Плавленая Магнезия 97-170 меш (d ₅₀ = 7 мкм)		10,4	0
Плавленая Магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =3 мкм)			10
Среднетермальная сажа	3,6	3,6	3,6

Металлический алюминий	2	2	2
B ₄ C	1	1	1
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04	0,04
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	4,37	4,2	4,37
Ускоритель	0,01	0,0096	0,01
Разбавитель	0,7	0,673	0,7
Общее количество жидкости-1	5,08	4,88	5,08
Отвердитель (жидкость-2)	0,9	0,865	0,9
Общее количество жидкости (жидкость-1 + жидкость-2)	5,98	5,75	5,98
Связанный углерод (%)	3,76	3,76	3,76

[66] Реологические свойства составов приведены в Таблице 10:

Таблица 10

	Пример 1	Пример 7	Пример 8
T ₀ , %	101	97	92
T ₃₀ , %	70	35	80
Время схватывания, минуты	240	135	270
Время смачивания (минуты)	4	3	3
Мягкость смеси	Хорошая	Хорошая	Очень хорошая

[67] Время схватывания было измерено с помощью следующего способа испытания: Состав был перемешан со смачиванием в течение 3 минут и затем помещен в форму, и был подвержен вибрации в течение 2×30 секунд. Уплотненный состав затем выдерживали при 20°C и схватывание испытывалось каждые 15 минут с помощью металлического гвоздя, сильно вдавленного в верхнюю поверхность огнеупора. Время схватывания достигается, когда прохождение гвоздя составляет не более, чем 2 мм в глубину. Время смачивания оценивали по изменению звука во время подготовки смоченного образца литевой смеси, а данные используются для сравнения испытанных образцов. Мягкость смеси оценивали путем ощупывания материала рукой после смачивающего перемешивания литьевого материала.

[68] Таким образом, было показано, что использование

многомодального распределения частиц по размерам приводит к дополнительно улучшенным реологическим свойствам литевых огнеупорных составов в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры 9, 10 и 11 - добавление поверхностно-активных веществ

[69] Были приготовлены литевые огнеупорные составы в соответствии с настоящим изобретением, в которых различные поверхностно-активные вещества были также добавлены в смесь. Они будут сравнены с Примером 8, и компоненты составов приведены в Таблице 11:

Таблица 11

	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	40	40	40	40
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10	10	10	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	7	7	7	7
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	8	8	8	8
Плавленая магнезия 97-170 меш ($d_{50}=14$ мкм)	18,4	18,4	18,4	18,4
Плавленая магнезия 97-170 меш ($d_{50}=7$ мкм)	0	0	0	0
Плавленая ммagneзия 97-170 меш ($d_{50}=3$ мкм)	10	10	10	10
Среднетерммальная сажа	3,6	3,6	3,6	3,6
Металлический алюминий	2	2	2	2
B_4C	1	1	1	1
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04	0,04	0,04
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	4,37	3,89	3,95	3,89
Ускоритель	0,01	0,0098	0,01	0,0098
Разбавитель	0,7	0,687	0,7	0,687
Поверхностно-активное вещество 1 (S-Активный полимерный диспергатор)	0	0,1	0	0

Поверхностно-активное вещество 2 (Сложный эфир карбоновой кислоты с гидроксильной функциональной группой-108)	0	0	0,5	0
Поверхностно-активное вещество 3 (Раствор сополимера с присадочной аффинной группой)	0	0	0	0,1
Общая содержание жидкости -1	5,08	4,68	5,16	4,68
Отвердитель (жидкость-2)	0,9	0,795	0,81	0,795
Общее содержание жидкости (Жидкость-1 + Жидкость-2)	5,98	5,48	5,97	5,48
Связанный углерод (%)	3,76	3,76	3,76	3,76

[70] Поверхностно-активное вещество 1 - это Solsperse[®] 3000, полимерный диспергатор, предоставленный Lubrizol, Лтд., Блейкли, Великобритания; № по реестру 86753-77-7. Поверхностно-активное вещество 2 - это DISPERBYK-108, сложный эфир карбоновой кислоты с гидроксильной функциональной группой с пигментной аффинной группой, предоставленное BYK Asia Pacific Private ЛТД. (BYK-Chemie GmbH, Везель, Германия). Поверхностно-активное вещество 3 - DISPERBYK-103, раствор сополимера, имеющий присадочную аффинную группу, также предоставленное BYK Asia Pacific Private ЛТД.

[71] Реологические свойства составов приведены в Таблице 12:

Таблица 12

	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11
T ₀ , %	92	118	90	105
T ₃₀ , %	80	105	60	60
Время схватывания, минуты	270	480	210	150
Время смачивания (минуты)	3	3	3	3
Мягкость смеси	Очень хорошая	Отличная	Очень хорошая	Выдающаяся

[72] Время схватывания, время смачивания и мягкость были оценены, как показано выше. Эти примеры показывают, что

добавление поверхностно-активных веществ позволяет дополнительно снизить количество жидкости, необходимой в литевых огнеупорных составах в соответствии с настоящим изобретением. Примеры 9 и 11 требуют еще более пониженное количество общей жидкости - 5,48%, давая отличные и выдающиеся результаты для мягкости смеси и имея улучшенную текучесть по сравнению с составом, не включающим в себя поверхностно-активное вещество, что приведет к улучшенным параметрам укладки. Это показывает дополнительное преимущество составов в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры 12 и 13 - использование различных сортов углеродистого материала.

[73] Были приготовлены литевые огнеупорные составы в соответствии с настоящим изобретением, в которых были использованы различные сорта и количества углеродистого материала. Они будут сравниваться с Примером 11, а компоненты составов приведены в Таблице 13.

Таблица 13

	Пример 11	Пример 12
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	40	40
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	7	7
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	8	7
Плавленая магнезия 97-170 меш ($d_{50}=14$ мкм)	18,4	18,4
Плавленая магнезия 97-170 меш ($d_{50}=7$ мкм)	0	0
Плавленая магнезия 97-170 меш ($d_{50}=3$ мкм)	10	10
Среднетермальная сажа	3,6	3,6
Металлический алюминий	2	2
B_4C	1	1
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04
Графит от 80 до 150 меш (94% пластинок)	0	1
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	3,89	3,89

Ускоритель	0,0098	0,0098
Разбавитель	0,687	0,687
Поверхностно-активное вещество 3 (Раствор сополимера с присадочной аффинной группой)	0,1	0,1
Общее количество жидкости-1	4,68	4,68
Отвердитель (жидкость-2)	0,795	0,795
Общее количество жидкости (Жидкость-1+Жидкость-2)	5,48	5,48
Связанный углерод (%)	3,76	4,70

[74] Реологические свойства составов приведены в Таблице 14:

Таблица 14

	Пример 11	Пример 12
T ₀ , %	105	85
T ₃₀ , %	60	50
Время схватывания, минуты	150	150
Время смачивания (минуты)	3	3
Мягкость смеси	Выдающаяся	Хорошая

[75] Время схватывания, время смачивания и мягкость были оценены, как показано выше. Эти примеры показывают, что добавление поверхностно-активных веществ позволяет дополнительно снизить количество жидкости, необходимой в литевых огнеупорных смесях в соответствии с настоящим изобретением. Пример 12 показывает, что положительные эффекты настоящего изобретения поддерживаются, когда изменяется количество и тип углеродистого материала.

Пример 14 - восстановление состава

[76] Как и любой другой монолитной футеровке, MgO-C футеровке после использования также необходимо восстановление, чтобы улучшить производительность. Восстановление может быть сделано путем затирки/литья по первоначальной MgO-C футеровке, которая должна быть очищена и увлажнена перед обмазкой. В этом случае безводная суспензия, состав и отобранные свойства которой представлены в Таблицах 15 и 16, используется для увлажнения перед применением MgO-C обмазки (Пример 15, 16), представленной

в таблице 17, 18 и 19.

Таблица 15

Пример 14	
Кал. магнезиальный углеродный шамот (-0,09 мм)	54,80
Пыль пластичной глины	3,00
PROLAC 7014 A (Смола Novalac)	40,50
Катализатор гексамин	3,00

Таблица 16

Пример14		
Время схватывания	Минуты	Не установлено при комнатной температуре
Вязкость	сПз	200000

Таблица 17

	Пример 15		Пример 16
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	6	Кал. магнезиальный углеродный шамот 2/5 мм	6
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	14	Кал. магнезиальный углеродный шамот 2/3 мм	14
Плавленая магнезия 97 0.5/1 мм	19	Кал. магнезиальный углеродный шамот 1/2 м	19
Плавленая магнезия 97- 0,5 мм	12	Кал. магнезиальный углеродный шамот 0.5/1 м	12
Плавленая магнезия 97- 170 меш	10	Кал. магнезиальный углеродный шамот -0,5 м	10
Плавленая магнезия 97- 170 меш ($d_{50}=14$ мкм)	31,4	Кал. магнезиальный углеродный шамот -170 меш	31,4
Среднетермальная сажа	3,6	Углерод N 990	3,6

Порошок металлического алюминия	2	Порошок металлического алюминия	2
B ₄ C	1	B ₄ C	1
Полипропиленовое волокно	0,04	Полипропиленовое волокно	0,04
Графит -400 меш	1	Графит -400 меш	1
Пыль пластичной глины	1	Пыль пластичной глины	1
Жидкость-1		Жидкость-1	
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	10	Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	10
Ускоритель	0,2	Ускоритель	0,05
Жидкость-2		Жидкость-2	
Отвердитель	2	Отвердитель	2

[77] Свойства Жидкостей 1 и 2, используемых в Примерах 15 и 16, представлены в Таблице 18 ниже.

Таблица 18

Продукт	Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	Отвердитель
Кислотное число	<7	
Вязкость (сПз)	410+/-20	
Удельный вес	0,97	
-NCO содержание		30-32

[78] Реологические свойства и другие выбранные свойства из Примеров 15 и 16 представлены в Таблице 19.

Таблица 19

	Пример 15	Пример 16
Текучесть T ₀ , %	63	87
T ₃₀ , %	жесткий	40
Время схватывания	1 час	3 часа
200°C/24 часа		
BD, г/см ³	2,3	2,26

MOR, кг/см ²	66	106
CCS, кг/см ²	172	241

[79] Реологические свойства, время схватывания, объемная плотность, предел прочности при изгибе и предел прочности при сжатии были оценены, как показано выше. Эти примеры показывают, что положительные эффекты настоящего изобретения поддерживаются, когда материал применяется в качестве обмазки для восстановления MgO-C футеровки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Литьевой огнеупорный состав, состоящий из множества сухих компонентов и множества влажных компонентов, содержащий, в расчете на общую массу литьевого огнеупорного состава:

- (a) между 50% масс. и 99% масс. магнезиального наполнителя;
- (b) между 0,1% масс. и 10% масс. углеродистого материала;
- (c) между 0,1% масс. и 5% масс. антиоксиданта; а также
- (d) безводное связующее; где

состав содержит не более, чем 2% масс. воды; где связанный углерод в составе, как определено в соответствии с Индийским Стандартом: 1350, Часть 1, 1984, это не более, чем примерно 10% масс. связанного углерода; и где упомянутый антиоксидант выбирают из одного или нескольких карбидных материалов, или из одного или нескольких нитридных материалов, или из одного или нескольких боридных материалов, или из одного или нескольких металлов или металлических сплавов, или из их комбинаций.

2. Литьевой огнеупорный состав по п.1, в котором упомянутый углеродистый материал, по меньшей мере, частично присутствует в покрытии на поверхности упомянутого магнезиального наполнителя.

3. Литьевой огнеупорный состав по п.2, в котором упомянутое покрытие дополнительно содержит одно или несколько безводных связующих, или один или несколько твердых углеводородов, или один или несколько антиоксидантов, или их комбинацию.

4. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутый углеродистый материал выбирают из природного графита, синтетического графита, нефтяного кокса, сажи, плавленого углерода, смолы, и их комбинации.

5. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутый антиоксидант выбирают из карбида бора, карбида кремния, нитрида кремния, бориды кальция, бориды циркония, металлического алюминия, металлического цинка, металлического кремния, металлического бария, металлического титана, одного или нескольких алюминиево-магниевых сплавов, одного или нескольких цинко-магниевых сплавов, одного или нескольких цинко-алюминиево-магниевых сплавов, или их комбинаций.

6. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутый антиоксидант представляет собой алюминий или карбид бора, или их смесь.

7. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутое безводное связующее содержит одну или несколько фенольных смол или одно или несколько эпокси-соединений, или их комбинацию.

8. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутое безводное связующее содержит одну или несколько этерифицированных жирных кислот, таких как этерифицированные растительные масла или биодизели, или их комбинации.

9. Литьевой огнеупорный состав по п.8, в котором упомянутая этерифицированная жирная кислота имеет молекулярную массу, варьируемую в диапазоне от 1000 до 10000 и/или вязкость в диапазоне от 20 до 150 сПз.

10. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащий один или несколько (a) диспергаторов, (b) модификаторов вязкости, (c) отвердителей, (d) ускорителей, (e) поверхностно-активных веществ, и/или (f) сшивающих катализаторов.

11. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутый магнезиальный наполнитель имеет бимодальное распределение частиц по размерам, так, что первый пик находится в крупнозернистой области между размером частиц 2 и 5 мм, и второй пик находится в сверхтонкой области размера частиц.

12. Литьевой огнеупорный состав по любому из предыдущих пунктов для применения в формировании монолитного огнеупорного состава посредством литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки или торкретирования сухим способом.

13. Применение литьевого огнеупорного состава по любому из предыдущих пунктов в литье, вибрационном литье, распылительном литье, торкретировании, самотеке, набивке, торкретировании сухим способом или обмазке.

14. Применение по п. 13 для формирования монолитной огнеупорной футеровки или для восстановления магнезиально-углеродных кирпичных футеровок.

15. Способ изготовления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(a) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части упомянутого множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп. 1-11, для получения сухой смеси;

(b) обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп. 1-11, за исключением одного или нескольких отвердителей п. 10, для получения жидкой смеси;

(c) смешивание упомянутой сухой смеси с упомянутой жидкой смесью и, в некоторых случаях, добавление одного или нескольких безводных связующих, для получения гомогенизированных литевых огнеупорных составов;

(d) в некоторых случаях, добавление одного или нескольких отвердителей к упомянутым гомогенизированным литевым огнеупорным составам;

(e) нанесение упомянутого гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (c) или (d), с использованием литья, вибрационного литья, распылительного литья, самотека, набивки, или торкретирования сухим способом;

(f) отверждение упомянутого нанесенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e), для получения монолитной огнеупорной футеровки.

16. Способ изготовления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(a) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части упомянутого множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп. 1-11, для получения сухой смеси;

(b') обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп. 1-11, для получения жидкой смеси;

(c) смешивание упомянутой сухой смеси с упомянутой жидкой смесью и, возможно, добавление одного или нескольких безводных

связующих, для получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава;

(e') нанесение упомянутого гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (c), с использованием торкретирования;

(f) отверждение упомянутого встроенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e), для получения монолитной огнеупорной футеровки.

17. Способ по п. 15 или 16, в котором на стадии (b) или (b'), возможно, по меньшей мере, часть упомянутого углеродистого материала по любому из пп. 1-11 включают в смесь одного или нескольких жидких компонентов.

18. Способ по п. 15-17, в котором полученная монолитная огнеупорная футеровка имеет MOR в диапазоне от 50 кг/см² или более, и/или CCS в диапазоне от 50 кг/см² или более, и/или пористость в диапазоне от 5 до 12%.

19. Способ восстановления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(a) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части упомянутого множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп. 1-11, для получения сухой смеси;

(b) обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп. 1-11, за исключением одного или нескольких отвердителей п. 10, для получения жидкой смеси;

(c) смешивание упомянутой сухой смеси с упомянутой жидкой смесью и, в некоторых случаях, добавление одного или нескольких безводных связующих, с целью получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава;

(d) возможно, добавление одного или нескольких отвердителей к упомянутому гомогенизированному литьевому огнеупорному составу;

(e) введение упомянутого гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (c) или (d), в монолитную огнеупорную футеровку, которая должна быть восстановлена, с использованием процесса обмазки; а также

(f) отверждение упомянутого введенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e), для получения восстановленной монолитной огнеупорной футеровки.

20. Способ восстановления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(a) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части упомянутого множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп. 1-11, для получения сухой смеси;

(b') обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп. 1-11, для получения жидкой смеси;

(c) смешивание упомянутой сухой смеси с упомянутой жидкой смесью и, возможно, добавление одного или нескольких безводных связующих, для получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава;

(e') введение упомянутого гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (c), в монолитную огнеупорную футеровку, которая должна быть восстановлена, с использованием процесса обмазки; а также

(f) отверждение упомянутого введенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e), для получения восстановленной монолитной огнеупорной футеровки.

По доверенности