

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Mai 2012 (18.05.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/062913 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C04B 35/10 (2006.01) *C04B 35/113* (2006.01)
C03B 5/43 (2006.01) *F23M 5/04* (2006.01)
C04B 35/106 (2006.01) *C04B 35/101* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/069964
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
11. November 2011 (11.11.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2010 051 077.7
12. November 2010 (12.11.2010) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG [DE/DE]; Akademiestr. 6, 09599 Freiberg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** ANEZIRIS, Christos G. [DE/DE]; Lessingstr. 20 c, 09599 Freiberg (DE). MEYER, Bernd [DE/DE]; Elisabethstr. 4, 09599 Freiberg (DE). GEHRE, Patrick [DE/DE]; Karl-Kegel-Str. 61, 09599 Freiberg (DE). WENZEL, Claudia [DE/DE]; Straße der Jugend 8, 09633 Halsbrücke (DE).
- (74) **Anwalt:** UHLEMANN, Henry; Bamberger Str. 49, 01187 Dresden (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** LINING MATERIAL FOR GASIFICATION PLANTS CONSISTING OF AN ALKALI CORROSION-RESISTANT AND THERMAL CYCLING-RESISTANT CHROMIUM OXIDE- AND CARBON-FREE OXIDE CERAMIC MATERIAL AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung :** AUSKLEIDUNGSMATERIAL FÜR VERGASUNGSANLAGEN BESTEHEND AUS EINEM ALKALI-KORROSIONSBESTÄNDIGEN UND TEMPERATURWECHSELBESTÄNDIGEN CHROMOXID- UND KOHLENSTOFF-FREIEN OXIDKERAMISCHEN WERKSTOFF UND SEINE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a lining material for gasification plants, especially for gasification plants in which synthesis gas is produced under reducing conditions. The inventive lining material for gasification plants consists of an oxide ceramic material based on aluminium oxide. According to the invention, the oxide ceramic material contains a) at least 50 per cent by mass (% by ma.) of aluminium oxide, b) at least one oxidic additive selected from oxides of the alkali metals, oxides of the alkaline earth metals, titanium dioxide, zirconium dioxide, brown coal ashes, hard coal ashes or mixtures thereof. In addition, the oxide ceramic material has the inventive feature that it has been fired or heat-treated under reducing conditions. The invention also encompasses a process for production of an inventive lining material for gasification plants, and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen, insbesondere für Vergasungsanlagen, in denen unter reduzierenden Bedingungen Synthesegas erzeugt wird. Das erfindungsgemäße Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen besteht aus einem oxidkeramischen Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid. Erfindungsgemäß enthält der oxidkeramische Werkstoff a) mindestens 50 Masseprozent (Ma.-%) Aluminiumoxid, b) mindestens einen oxidischen Zusatz, ausgewählt aus Oxiden der Alkalimetalle, Oxiden der Erdalkalimetalle, Titandioxid, Zirkondioxid, Braunkohleaschen, Steinkohleaschen oder deren Mischungen. Ferner zeichnet sich der oxidkeramische Werkstoff erfindungsgemäß dadurch aus, dass dieser unter reduzierenden Bedingungen gebrannt oder wärmebehandelt worden ist. Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterials für Vergasungsanlagen, sowie dessen Verwendung.

WO 2012/062913 A1

Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen bestehend aus einem alkalikorrosionsbeständigen und temperaturwechselbeständigen chromoxid- und kohlenstofffreien oxidkeramischen Werkstoff und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen, das aus einem alkalikorrosionsbeständigen und temperaturwechselbeständigen chromoxid- und kohlenstofffreien oxidkeramischen Werkstoff auf Al_2O_3 -Basis besteht. Der Werkstoff wird als Auskleidungsmaterial in Vergasungsanlagen verwendet, in denen unter reduzierenden Bedingungen, sowie hohen Temperaturen und Drücken aus Kohlenstoffträgern, z. B. Braunkohle, Steinkohle und Petrolkoks, Synthesegas erzeugt wird.

Die Vergasungstemperaturen liegen dabei je nach Vergasertyp zwischen 800 °C und 1300 °C (mit Temperaturspitzen von 1600 °C). Die zu vergasenden Rohstoffe können bis zu 50 Ma.% anorganische Bestandteile enthalten, die bei der Vergasung als Asche zurückbleiben. Der Vergaserraum ist in der Regel mit wassergekühlten feuerfesten Materialien ausgekleidet, welche den metallischen Vergasermantel während des gesamten Prozesses schützen. Findet die Vergasung oberhalb der Schmelztemperatur der anorganischen Bestandteile der Kohlenstoffträger statt, schmelzen diese auf und dringen als Schlacke in den porösen Werkstoff ein oder fließen an der feuerfesten Auskleidung herunter.

Durch die extremen Bedingungen im Vergaserraum muss das Feuerfestmaterial einer Vielzahl von Anforderungen genügen. In den Vergasungsanlagen ist das Feuerfestmaterial einer Vielzahl von Extrembedingungen ausgesetzt, insbesondere erhöhten Temperaturen und Drücken, großen und schnellen Temperaturwechseln. Es muss der Erosion durch Partikel und der Korrosion durch geschmolzene Aschen (Schlacke) sowie der Korrosion durch heiße Prozessgase und Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Schlacke infolge der sich ändernden Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und sich ändernden oxidierenden und reduzierenden Bedingungen standhalten.

Konventionelle feuerfeste keramische Vergaserauskleidungen können aus gesinterten/schmelzgegossenen Materialien aus Alumina-Silika, hochtonerdehaltigen

Materialien, Korund-Chromoxid, Korund-Magnesia-Spinell, Korund-Magnesia, Chromoxid-Korund oder Siliziumcarbid bestehen. Die Zugabe von mindestens 75 Ma.-% Chromoxid erhöht im Allgemeinen die Korrosionsbeständigkeit [J. P. Bennett, „Refractory Liner Materials used in Slagging Gasifiers“, Journal of Refractories Application, Vol. 9 (2004), Iss. 5, pp. 20-25].

Heutzutage werden hauptsächlich $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Materialien als feuerfeste Auskleidung in Vergasungsanlagen verwendet, da sie den extremen Bedingungen der Vergasung am längsten aller derzeit getesteten Materialien standhalten.

In dem US-Patent 6 815 386 wird ein hochchromoxidhaltiger Werkstoff mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit gegenüber Kohleschlacken beschrieben. Das feuerfeste Material besteht aus einer groben Körnung und einer Bindematrix, die zu mind. 60 Ma.-% Chromoxid und 1-10 Ma.-% Phosphatverbindungen enthält. In die Bindematrix können weitere Oxide, z.B. ZrO_2 und Al_2O_3 , eingebracht werden, um die mechanischen Eigenschaften der Matrix zu verbessern. Die Ausgangsrohstoffe werden vermischt, geformt und bei erhöhten Temperaturen gehärtet und gesintert. Die Phosphatverbindungen reagieren dabei mit Chromoxid und Aluminiumoxid zu Chromphosphat (CrPO_4) und Aluminiumphosphat (AlPO_4). Die Lebensdauer des Werkstoffes wird durch eine verminderte Schlackeninfiltration erheblich verlängert.

US 5 2 19 807 bezieht sich auf einen gebrannten chromhaltigen feuerfesten Werkstoff mit hoher Reinheit und geringen Gehalten an löslichem Chrom. Über die Zugabe von Titandioxid, Borsäure, Ruß, Siliziumdioxid, Zirkondioxid und/oder Molybdänoxid wurde die Chromlöslichkeit auf < 5 ppm reduziert.

In der Patentanmeldung WO 2008/109222 ist ebenfalls ein feuerfestes Material mit einem Chromoxidgehalt von ≥ 60 Ma.-% mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Schlackeninfiltration beschrieben. Die Porosität der vorgebrannten Steine beträgt 20-50 %. Eine Suspension, welche aus Aluminiumoxid, Chromoxid, Siliziumdioxid, Oxiden der seltenen Erden, Titanoxid, Mullit, Zirkondioxid, Zirkonsilikat, Yttriumoxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid und deren Mischungen besteht, wird in die offenen Poren über Infiltration (Sprühen, Tauchen, Beschichten oder Vakuuminfiltration) als Schutzmaterial eingebracht. Die feuerfesten Steine werden anschließend bei Temperaturen von 100-1000 °C behandelt, um das Lösungsmittel zu entfernen.

Durch das Einbringen des Schutzmaterials in den Porenraum wird die Lebensdauer des Materials durch die verminderte Schlackeeinfiltration erheblich verbessert.

DE 725 525 bezieht sich auf die Herstellung temperaturwechselbeständiger feuerfester Erzeugnisse (Steine, Stampfmassen und Mörtel) aus Gemengen von Chromerz und Magnesia. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass Chromerz oder Magnesia in Mengen von 30-70 Ma.% mit einer zellstoffablaugehaltigen Aufschlammung und einem feinstgemahlenem Gemisch von Manganverbindungen mit Chrom- oder Eisenverbindungen oder beiden vermischt, geformt und bei Temperaturen von > 1400 °C gebrannt werden. Das Verfahren zeichnet sich außerdem dadurch aus, dass die Erzeugnisse in reduzierender Atmosphäre gebrannt werden.

Allen diesen Druckschriften ist gemein, dass sie sich mit der Entwicklung und Verbesserung chromoxidhaltiger Materialien als Feuerfestmaterial (in Vergasern) beschäftigen. Die Verwendung von chromoxidhaltigen Materialien ist allerdings immer mit hohen Kosten verbunden, die sich aus der Verfügbarkeit der Rohstoffe, den erschwerten Herstellungsbedingungen und der erschwerten Bearbeitbarkeit ergeben. Weiterhin kann der Einsatz von chromoxidhaltigen Feuerfestmaterialien bei erhöhten Temperaturen und unter Anwesenheit von Alkalien oder Erdalkalien zur Bildung von Chrom(VI)-Verbindungen führen. Chrom(VI) ist wasserlöslich und bereits in sehr geringen Konzentrationen (< 5 ppm) giftig.

US 2008/0254967 A1 offenbart ein eine chromoxidfreie Feuerfestkeramik auf Basis von magnesiumreichem Magnesium-Aluminium-Spinell, die besonders eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiver Schlacke aufweist. Bei der Herstellung werden die Ausgangsstoffe auf eine Korngröße von weniger als 50 µm gemahlen. Die Keramik wird bei 1700 °C gebrannt.

In dem Patent DD 299 527 wird ein Verfahren zur Sinterung oxidkeramischer Werkstoffe beschrieben. Die Werkstoffe werden bis zum Beginn eines starken Kornwachstums in reduzierender Atmosphäre und anschließend bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck gebrannt. Die so hergestellten Werkstoffe weisen eine hohe Sinterdichte und eine geringe Korngröße auf. Die Materialien sind zum Einsatz als Wendeschneidplatten oder als Implantate vorgesehen.

Es ist bekannt, dass die anorganischen Bestandteile der zu vergasenden kohlenstoffhaltigen Rohstoffe mit der feuerfesten Auskleidung des Vergasers reagieren. Es entstehen neue chemische Verbindungen, die eine geringere Dichte als das Feuerfestmaterial besitzen. Dadurch kann es zum Abplatzen (spalling) und Abblättern (peeling) des feuerfesten Materials während der Vergasung kommen.

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, eine chromoxidfreie feuerfeste Auskleidung von Vergasungsreaktoren auf Basis leicht zugänglicher und preiswerter Rohstoffe zu entwickeln, die sich durch eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit unter Vergasungsbedingungen auszeichnen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen, insbesondere für Vergasungsanlagen, bei denen unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet wird, das aus einem oxidkeramischen Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid besteht gelöst. Erfindungsgemäß enthält der oxidkeramische Werkstoff

- a) mindestens 50 Masseprozent (Ma.-%) Aluminiumoxid,
- b) mindestens einen oxidischen Zusatz, ausgewählt aus Oxiden der Alkalimetalle, Oxiden der Erdalkalimetalle, Titandioxid, Zirkondioxid (vorzugsweise Titanoxid und Zirkondioxid), Braunkohleaschen, Steinkohleaschen oder deren Mischungen.

Ferner zeichnet sich der oxidkeramische Werkstoff erfindungsgemäß dadurch aus, dass dieser unter reduzierenden Bedingungen gebrannt oder wärmebehandelt worden ist. Das Brennen (Sintern) oder die Wärmebehandlung finden dabei vor der Auskleidung der Vergasungsanlage mit dem erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterial statt.

Der Erfindung liegt die Beobachtung zu Grunde, dass Auskleidungsmaterialien für Vergasungsanlagen, die durch Sintern bei oxidierenden Bedingungen hergestellt wurden, beim Einsatz in Vergasungsanlagen, in denen unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet wird, ihre Werkstoffeigenschaften (z.B. die Phasenzusammensetzung und Temperaturbeständigkeit) nachteilig verändern.

Überraschend haben die Erfinder festgestellt, dass beim direkten Brennen (Sintern) von oxidkeramischen Auskleidungsmaterialien unter reduzierenden Bedingungen (beispielsweise in Koksschüttungen oder unter Kohlenmonoxidatmosphäre) vorteilhaft die Temperaturwechselbeständigkeit der Werkstoffe gegenüber dem Sintern unter oxidierenden Bedingungen signifikant verbessert wird. Thermoschockuntersuchungen von oxidkeramischen Werkstoffen identischer Ausgangszusammensetzung, die jeweils unter oxidierenden oder unter reduzierenden Bedingungen gebrannt wurden, zeigten, dass die Restfestigkeit der unter reduzierenden Bedingungen hergestellten Materialien nach fünf Thermoschockzyklen stets mindestens 10 % über der Restfestigkeit des unter oxidierenden Bedingungen hergestellten Materials lag. Dies zeigt, dass der Sintervorgang unter reduzierenden Bedingungen die Temperaturwechselbeständigkeit des Materials deutlich verbessert. Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, unter oxidierenden Bedingungen gebrannte Werkstoffe vor dem Einsatz als Auskleidungsmaterial unter reduzierenden Bedingungen erneut wärmezubehandeln, so dass die Phasenumwandlungsprozesse vor dem Einbau in die Vergasungsanlage abgeschlossen sind.

Das erfindungsgemäße Auskleidungsmaterial wird daher unter reduzierenden Bedingungen (in reduzierender Atmosphäre) gebrannt (gesintert) oder wärmebehandelt. Unter reduzierenden Bedingungen wird im Sinne der Erfindung ein Verbrennungsluftverhältnis λ von weniger als 1 verstanden (Luftmangel). Geeignete reduzierende Bedingungen sind die Sinterung in Koksschüttungen (beispielsweise in einer Schüttung aus Petrolkoks, dabei wird eine Kohlenmonoxid-Sinteratmosphäre gebildet) oder unter Kohlenmonoxidatmosphäre.

Der Brennvorgang (Sintervorgang) wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 1200 und 1700 °C durchgeführt, besonders bevorzugt bei 1300 bis 1550 °C.

Alternativ zum direkten Brennen des Werkstoffs unter reduzierenden Bedingungen ist es, weniger bevorzugt, auch möglich, den Werkstoff bei oxidierenden Bedingungen zu brennen, wobei dies bevorzugt bei Temperaturen zwischen 1200 und 1700 °C durchgeführt, besonders bevorzugt bei 1300 bis 1550 °C, durchgeführt wird. Der so erhaltene gebrannte Werkstoff kann in dieser Form gelagert werden. Zur Herstellung des anwendbaren Auskleidungsmaterials für Vergasungsanlagen wird der unter oxidierenden Bedingungen gebrannte Werkstoff nochmals unter

reduzierenden Bedingungen wärmebehandelt, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 600 und 1500 °C. Erst danach ist das Material für die Anwendung als Auskleidungsmaterial vorgesehen. Durch die nochmalige Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen finden die Phasenumwandlungsprozesse im Material bereits vor dem Einbau in die Vergasungsanlage statt, so dass weitere Umwandlungsprozesse und Änderungen von Materialeigenschaften während des Vergasungsprozesses minimiert werden.

Unter Wärmebehandlung wird daher im Sinne der Erfindung verstanden, dass ein unter oxidierenden Bedingungen gebrannter oxidkeramischer Werkstoff zur Herstellung des erfindungsgemäßen Auskleidematerials für Vergasungseinrichtungen unter reduzierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen, vorzugsweise 600 bis 1500 °C, behandelt wird, um die gewünschten vorteilhaften Eigenschaften des Materials zu erreichen. Als oxidierende Bedingungen (Luftüberschuss) gilt dabei im Sinne der Erfindung ein Verbrennungsluftverhältnis λ von mehr als 1. Das vorherige Brennen des Werkstoffs unter oxidierenden Bedingungen mit anschließender Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen ist weniger bevorzugt, da diese Variante energetisch aufwändig ist.

Besonders bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Auskleidungsmaterial daher direkt durch Sintern unter reduzierenden Bedingungen erhalten.

Der oxidkeramische Werkstoff, aus dem das erfindungsgemäße Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen besteht, enthält mindestens 50 Masse-% Aluminiumoxid. Bevorzugt beträgt der Gehalt an Aluminiumoxid mindestens 60 Ma.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Ma.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Ma.-%. Besonders bevorzugt sind Aluminiumoxidgehalte zwischen 85 und 99 Ma.-%.

Das Aluminiumoxid kann dabei in Form von Al_2O_3 (Alumina) eingesetzt werden oder als Verbindungen mit Oxiden eines anderen Metalls, insbesondere Oxiden von Erdalkalimetallen. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von Mischoxiden des Aluminiums mit Magnesium (Magnesiumaluminat-spinell) oder mit Calcium (Calciumhexaaluminat). Dabei beziehen sich die oben angegebenen Massenprozentangaben auf den Gehalt des Al_2O_3 am oxidkeramischen Werkstoff.

Die weiteren oxidischen Zusätze, die der oxidkeramische Werkstoff enthält sind zu insgesamt mindestens 0,8 bis 50 Ma.-% enthalten. Bevorzugt sind Gehalte weiterer oxidischer Zusätze von 1 bis 15 Ma.-%. Für die jeweiligen oxidischen Zusätze sind die folgenden Gehalte am oxidkeramischen Werkstoff bevorzugt:

- Oxide der Alkalimetalle (vorzugsweise Natriumoxid oder Kaliumoxid, besonders bevorzugt Na_2O) zu 5 bis 10 Ma.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Ma.-%;
- Oxide der Erdalkalimetalle (vorzugsweise Magnesiumoxid oder Calciumoxid) zu 10 bis 50 Ma.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Ma.-%;
- Titandioxid zu 0,4 bis 20 Ma.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 5 Ma.-%;
- Zirkondioxid zu 0,4 bis 20 Ma.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 5 Ma.-%, wobei Titandioxid und Zirkondioxid vorzugsweise in Kombination miteinander eingesetzt werden;
- Braunkohleaschen zu 5 bis 50 Ma.-%, besonders bevorzugt zu 5 – 15 Ma.-%;
- Steinkohleaschen zu 5 bis 50 Ma.-%, besonders bevorzugt zu 5 – 15 Ma.-%.

Die eingesetzten Braunkohleaschen und/oder Steinkohleaschen weisen bevorzugt zumindest die folgenden Bestandteile auf: 40–80 Ma.-% SiO_2 , 7-35 Ma.-% Al_2O_3 , 5-33 Ma.-% CaO , 0-6 Ma.-% MgO , 0-7 Ma.-% SO_3 , 2-25 Ma.-% Fe_2O_3 .

Besonders geeignet sind unter reduzierenden Bedingungen gebrannte Werkstoffe folgender Zusammensetzung:

- Aluminiumoxid mit 5 – 50 Ma.% Braunkohleasche (bevorzugt mit einem Base-Säure-Verhältnis von 0,5 bis 3,5, vgl. [M. Neuroth: Ansatz- und Aschebildung bei der Verbrennung von Regelbrennstoffen, Tagungsband 4. Freiburger Fachtagung Dampferzeugerkorrosion, Freiberg (2009)]),
- Aluminiumoxid mit 0,4 – 20 Ma.% Zirkonoxid und 0,4 – 20 Ma.-% Titanoxid (AZT),
- Aluminiumoxid mit 5 – 10 Ma.% Natriumoxid (β -Tonerde),
- Aluminiumoxid mit 10 – 50 Ma.-% Magnesiumoxid (Spinell) oder
- Aluminiumoxid mit 10 – 50 Ma.% Calciumoxid (Calciumhexaaluminat).

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterials für Vergasungsanlagen liegt darin, dass beim Brand bzw. bei der Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen die Phasenneubildung des oxidkeramischen Werkstoffs vor dem Einsatz im Vergaser weitestgehend abgeschlossen ist und damit Spannungen innerhalb des feuerfesten Materials, die zum Abplatzen bzw. Abblättern führen können, während des Vergasungsprozesses verhindert werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterials liegt darin, dass der Werkstoff während des Sinterbrandes in reduzierender Atmosphäre hervorragende Thermoschock- und Alkalikorrosionsbeständigkeit gegenüber Schlacken und heißen Prozessgasen entwickelt. Zudem zeichnet sich der unter reduzierenden Bedingungen gesinterte oxidkeramische Werkstoff durch ausreichend gute mechanische und thermo-mechanische Endeneigenschaften aus, wodurch sich die Einsatzmöglichkeit insbesondere in Vergasungsanlagen, aber auch in Verbrennungsanlagen und Drehrohröfen ergibt.

Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterials für Vergasungsanlagen. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte:

- a) Mischen der oxidischen Ausgangsstoffe (Aluminiumoxid und den mindestens einen oxidischen Zusatz) zur Ausbildung einer Trockenmischung,
- b) Vermischen der so erhaltenen Trockenmischung mit Wasser zu einer fließfähigen Masse,
- c) Einbringung der Masse in eine Form, vorzugsweise eine Metallform, bevorzugt durch Gießen,
- d) Entformung der Masse nach dem Abbinden,
- e) Trocknung der entformten Masse,
- f1) Brennen (Sintern) der getrockneten Formkörper unter reduzierenden Bedingungen, vorzugsweise zwischen 1200 und 1700 °C oder
- f2) Brennen (Sintern) der getrockneten Formkörper unter oxidierenden Bedingungen, vorzugsweise zwischen 1200 und 1700 °C, und anschließende Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen, vorzugsweise bei 600 bis 1500 °C.

Bevorzugt wird der Trockenmischung mindestens ein Additiv zugesetzt, welches ein Abbinden bei Raumtemperatur ermöglicht, das Abbinden beschleunigt oder verzögert oder die Fließigenschaften der Mischung erhöht. Bevorzugte Additive sind daher Bindemittel, Dispergiermittel und/oder Verflüssigungsmittel. Bevorzugte Bindemittel sind Kieselsol oder Zemente, wie Calciumaluminatzement (z.B. 27 Ma.% CaO und 72 Ma.-% Al_2O_3). Bevorzugte Dispergiermittel sind dispergierende Alumina, wie die Produkte ADW, ADS (Mindestbestandteile Al_2O_3 , Na_2O , B_2O_3 und CaO). Bevorzugte Verflüssigungsmittel sind synthetische Polymere oder Polyelektrolyte, insbesondere Polycarboxylatether (beispielsweise VP65).

Additive werden vorzugsweise zu einem Gesamtgewichtsanteil von 0,5 bis 5 Ma.-% (bezogen auf die Gesamtmasse der Trockenmischung) zugesetzt, besonders bevorzugt zu einem Gewichtsanteil von 0,9 bis 2 Ma.-%.

Das Vermischen der oxidischen Ausgangsstoffe erfolgt vorzugsweise in einem Mischer (z.B. einem Taumelmischer). Für den Fall, dass mindestens ein Additiv zugesetzt wird, wird dieses entweder zu Beginn den oxidischen Ausgangsstoffen beigemischt oder erst im Anschluss nach Erhalt der Trockenmischung untergemengt.

Durch die zugegebene Wassermenge kann die Porosität des erhaltenen Materials eingestellt werden. Vorzugsweise wird in Bezug auf die Gesamtmasse der Trockenmischung zwischen 4 und 60 Ma.-% Wasser zugegeben.

Die offene Porosität gibt alle von außen zugänglichen Poren an und ist u.a. gemäß DIN EN 993-1 bestimmbar.

Zur Erzeugung von Auskleidematerialien mit einer offenen Porosität von weniger als 20 % wird vorzugsweise 5 bis 10 Ma.-% Wasser zur Trockenmischung gegeben. Dabei wird bevorzugt mindestens ein Verflüssigungsmittel als Additiv zugesetzt. Auskleidematerialien mit einer offenen Porosität von weniger als 20 % sind besonders bevorzugt.

Zur Erzeugung von Auskleidematerialien mit einer offenen Porosität von mindestens 20 % wird vorzugsweise zu 6 bis 60 Ma.-% Wasser, besonders bevorzugt 30 bis 50 Ma.-% Wasser zur Trockenmischung gegeben. Dabei wird bevorzugt mindestens ein Bindemittel als Additiv zugesetzt.

Die nach der Wasserzugabe erhaltene fließfähige Masse wird in eine Form (vorzugsweise eine Metallform) verbracht, vorzugsweise geschieht dies mittels

Gießtechnologie oder durch Vibration (beispielsweise auf Vibrationstischen). Die abgebundene Masse wird entformt und anschließend zu einem wasserfreien Formkörper (Grünling) bei vorzugsweise 100 bis 150 °C getrocknet. Die getrockneten Formkörper werden anschließend gebrannt (gesintert). Dies erfolgt erfindungsgemäß entweder unter reduzierenden Bedingungen (bevorzugte Variante), vorzugsweise in Koksschüttung oder unter reduzierender CO-Gasatmosphäre, oder unter oxidierenden Bedingungen mit anschließender Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen. Die Sinterung wird, bei oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen, bevorzugt bei 1200 und 1700 °C, vorzugsweise bei maximal 1500 °C durchgeführt.

Die Temperaturerhöhung bei der Sinterung bzw. bei der Wärmebehandlung erfolgt vorzugsweise bei 0,5 bis 1,5 K/min. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird diese bevorzugt für vier bis zehn Stunden, besonders bevorzugt vier bis sechs Stunden gebrannt bzw. wärmebehandelt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der oxidkeramischen chromoxid- und kohlenstofffreien Feuerfestmaterialien führt über die Gießtechnologie. Dazu werden Aluminiumoxid und die weiteren Ausgangsstoffe oder die Aschenbestandteile miteinander vermischt und unter Verwendung weiterer Additive bei Raumtemperatur zu einer gieß- bzw. vibrationsfähigen Masse verarbeitet. [G. Routschka: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 2. Auflage – Essen: Vulkan-Verlag, 1997, ISBN 3-8027-3146-8] Die so hergestellten feuerfesten chromoxid- und kohlenstofffreien Werkstoffe sind zementgebunden (CAC), phosphatgebunden, kieselsolgebunden oder zementfrei (Reaktivtonerde) gebunden.

Besonders bevorzugt wird die Herstellung erfindungsgemäßer Auskleidematerialien in Form von großformatigen Bauteilen mit einer offenen Porosität von bis zu 20 %. Dazu werden in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Ausgangsrohstoffe vorgemischt und unter Zugabe von Bindemittel, bevorzugt Calciumaluminatzement und/oder Reaktivtonerde, sowie weiterer Additive zur Steuerung des Abbindeverhaltens und/oder der Verbesserung der Fließeigenschaften und 5-10 Ma.% Wasser zu einer vibrations- oder fließfähigen Masse in einem Mischer verarbeitet.

Weiterhin ist die Herstellung erfindungsgemäßer Auskleidematerialien in Form von großformatigen Bauteilen mit einer offenen Porosität von über 20 % möglich. Dazu

werden in einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Ausgangsrohstoffe vorgemischt und ebenfalls unter Zugabe von Bindemittel, vorzugsweise Calciumaluminatzement und/oder Reaktivtonerde, sowie weiteren Additiven zur Steuerung des Abbindeverhaltens und/oder der Verbesserung der Fließeigenschaften und 6-60 Ma.% Wasser zu einer vibrations- oder fließfähigen Masse in einem Mischer verarbeitet.

Die Formgebung erfolgt in beiden Ausführungsvarianten über Vibration (auf Vibrationstisch) oder über Gießen selbstfließender Massen in metallische Formen. Nach etwa 12 Stunden können die Grünlinge entformt und bei 110 °C getrocknet werden. Anschließend werden die Bauteile in reduzierender Atmosphäre (z.B. in einer Koksschüttung) bei Temperaturen von bis zu 1500 °C gebrannt.

Erfindungsgemäß kann die Ausmauerung der Vergasungsanlagen, Verbrennungsanlagen und Drehrohröfen aus den gegossenen und unter reduzierenden Bedingungen vorgebrannten oxidkeramischen Steinen bestehen oder mit Gießmassen aus den beschriebenen Werkstoffen gegossen und anschließend unter reduzierenden Bedingungen aufgeheizt werden. Unter oxidierenden Bedingungen gebrannte feuerfeste Steine der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind nach einer Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen einsetzbar.

Eine Herstellung der Materialien unter reduzierenden Bedingungen (Wärmebehandlung oder direktes Sintern) bewirkt Änderungen im Phasenbestand und erzeugt Fehlstellen im Gefüge, wodurch ausreichend gute mechanische und thermo-mechanische und exzellente Thermoschock-Eigenschaften sowie eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber Schlacken und heißen Prozessgasen der Vergasung erzielt werden.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Ausführungsbeispiel 1: Oxidkeramischer chrom- und kohlenstofffreier feuerfester Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid mit Zusätzen von Braunkohleasche

Die nachfolgende Tabelle 1 beinhaltet beispielhafte Aschezusammensetzungen einer sauren bzw. basischen Braunkohleasche:

Tabelle 1

Aschetyp	SiO ₂ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	MgO [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	SO ₃ [%]	MnO [%]	BaO [%]	TiO ₂ [%]	P ₂ O ₅ [%]
Sauer	15,3	15,1	3,82	36,7	10,9	0,55	0,23	12,9	0,22	0,35	0,27	0,012
Basisch	26,4	8,95	1,98	36,7	8,51	3,31	0,52	14,6	0,14	0,11	0,24	0,2

Die nachfolgende Tabelle 2 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines feuerfesten Bauteils auf Basis von Aluminiumoxid mit Zusätzen von Braunkohleasche. Es wurde dabei Aluminiumoxid (Alumina) der Almatis GmbH eingesetzt (Tabular Alumina T60), wobei die Partikelgrößenverteilung (in mm wenn nicht anders angegeben) in der folgenden Tabelle ebenfalls angegeben ist.

Tabelle 2

Material	Anteil [in Ma.%]
Alumina, davon	83,0
Al ₂ O ₃ „T60 2-5“	25,0
Al ₂ O ₃ „T60 1-3“	15,0
Al ₂ O ₃ „T60 0,5-1“	11,0
Al ₂ O ₃ „T60 0-0,5“	7,0
Al ₂ O ₃ „T60 0-0,2“	6,0
Al ₂ O ₃ „T60 -45µm“	8,0
Al ₂ O ₃ „T60 -20µm“	11,0
Alumina (reaktiv), davon	12,0
Reaktivtonerde „CL370“ (Almatis GmbH)	9,0
kalzinierte Tonerde „CT9FG“ (Almatis GmbH)	3,0
Braunkohleasche	5,0
Additive, davon	1,3
ADW (Almatis GmbH)	0,5
ADS (Almatis GmbH)	0,5
VP65 (BASF)	0,3
Wasser	4,9

Zur Herstellung der Gießmasse wurden Aluminiumoxid und die Braunkohleasche in einem Mischer trocken vorgemischt. Die mittlere Korngröße (Siebfraktion oder Lasergranulometer) der keramischen Matrix lag zwischen 3 - 8 μm , die mittlere Korngröße des Grobkorns betrug 55 - 4250 μm . In einem weiteren Schritt wurden die Additive zugegeben und die Trockenmischung in einem Mischer unter Zugabe von 4,9 Ma.% Wasser zu einer gießfähigen selbstfließenden Masse verarbeitet. Anschließend wurden in Metallformen Probekörper hergestellt. Die getrockneten Proben wurden mit einer Aufheizrate von 1 K/min bei 1300 °C in reduzierender Atmosphäre (durch Einbettung in Petrolkoks) und einer Haltezeit von 300 min gebrannt. Petrolkoks verbrennt ab etwa 500 °C unter Bildung von CO.

Als Vergleichsbeispiel wurde eine Mischung identischer Zusammensetzung bei ansonsten gleichen Temperaturen und Heizrate unter oxidierenden Bedingungen (Luft) gebrannt. Die Phasenzusammensetzung der erhaltenen Werkstoffe mit den dazugehörigen Anteilen ist in Tabelle 3 aufgezeigt.

Tabelle 3

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Hauptphasen	75 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 13 % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 9 % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	87 % Al_2O_3 9 % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

In Tabelle 4 sind die mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Werkstoffe dargestellt.

Tabelle 4

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Schwindung [%] (bestimmt nach DIN EN 993-10)	0,0	0,4
offene Porosität [%] (bestimmt nach DIN EN 993-1)	18,8	17,7
3-Punkt-Biegezugfestigkeit [MPa] (bestimmt nach DIN EN 993-6)	36,5 ± 2,9	31,3 ± 2,2
Heißbiegefestigkeit [MPa] (bestimmt nach DIN EN 993-7 bei 1300 °C unter Argonatmosphäre)	7,6 ± 0,8	12,2 ± 0,9
Druckerweichen (bestimmt nach DIN EN 993-8 unter Argonatmosphäre)	T ₀₅ = 1416 °C	T ₀₅ = 1395 °C
Restfestigkeit nach Thermoschockzyklen [MPa] (0x / 1x / 5x)	42,8 / 7,4 / 2,9	40,2 / 9,2 / 4,5

Die Thermoschockanalyse zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit wurde in Anlehnung an DIN EN 993-11 wie folgt durchgeführt:

Ein Ofen (reduzierende oder oxidierende Bedingungen) wurde auf 950 °C erwärmt. Die Probekörper wurden für 30 min in den vorgeheizten Ofen gelegt, anschließend herausgenommen und in 25 °C warmem Wasser abgeschreckt. Dieser Vorgang entspricht einem Zyklus. Die Restfestigkeit (Biegefestigkeit) wurde nach der angegebenen Anzahl Zyklen nach DIN EN 993-6 bestimmt.

Es ist ersichtlich, dass das unter reduzierenden Bedingungen gebrannte Material nach fünf Thermoschockzyklen eine deutlich höhere Restfestigkeit aufweist.

Ausführungsbeispiel 2: Oxidkeramischer chrom- und kohlenstofffreier feuerfester Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid mit Zusätzen von ZrO₂ und TiO₂

Die nachfolgende Tabelle 5 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines feuerfesten Bauteils auf Basis von Aluminiumoxid mit Zusätzen von ZrO₂ und TiO₂.

Alumina und reaktive Tonerden wurden analog zu Beispiel 1 von der Firma Almatis GmbH eingesetzt.

Tabelle 5

Material	Anteil [in Ma.%]
Alumina, davon	86,0
Al ₂ O ₃ „T60 2-5“	25,0
Al ₂ O ₃ „T60 1-3“	15,0
Al ₂ O ₃ „T60 0,5-1“	11,0
Al ₂ O ₃ „T60 0-0,5“	7,0
Al ₂ O ₃ „T60 0-0,2“	4,5
Al ₂ O ₃ „T60 -45µm“	4,5
Al ₂ O ₃ „T60 -20µm“	19,0
Alumina (reaktiv), davon	10,2
Reaktivtonerde „CT3000SG“	1,0
kalzinierte Tonerde „CT9FG“	9,2
Zirkonoxid	0,4
Titanoxid	0,4
Calciumaluminat-Zement „CA270“ (CAC)	3,0
Additive, davon	1,0
ADW (Almatis GmbH)	0,5
ADS (Almatis GmbH)	0,5
Wasser	4,9

Zur Herstellung der Gießmasse wurden Aluminiumoxid, Zirkondioxid und Titandioxid in einem Mischer trocken vorgemischt. Die mittlere Korngröße der keramischen Matrix lag zwischen 3 - 8 µm, die mittlere Korngröße des Grobkorns betrug 55 - 4250 µm. In einem weiteren Schritt wurden die Additive zugegeben und die Trockenmischung in einem Mischer unter Zugabe von 4,9 Ma.% Wasser zu einer gießfähigen selbstfließenden Masse verarbeitet. Anschließend wurden in Metallformen Probekörper hergestellt. Die getrockneten Proben wurden mit einer Aufheizrate von 1 K/min bei 1300 °C in reduzierender Atmosphäre (analog zu Beispiel 1) und einer Haltezeit von 300 min gebrannt. Als Vergleichsbeispiel wurde

eine Mischung identischer Zusammensetzung unter oxidierenden Bedingungen (Luft) gebrannt.

In Tabelle 6 sind die mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der AZT- Werkstoffe dargestellt (bestimmt wie in Beispiel 1). Die Phasenzusammensetzung sowie die Phasenanteile von gegossenen zementgebundenen AZT-Bauteilen sind in Tabelle 7 aufgezeigt.

Tabelle 6

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Schwindung [%]	0,2	0,2
offene Porosität [%]	17,6	18,0
3-Punkt-Biegezugfestigkeit [MPa]	31,1 ± 0,5	19,1 ± 0,7
Kaltdruckfestigkeit [MPa] (bestimmt nach DIN EN 993-5)	99,3 ± 12,2	78,4 ± 12,1
Heißbiegefestigkeit [MPa]	20,8 ± 1,3	10,8 ± 0,5
Druckerweichen	T ₀₅ = 1416 °C	T ₀₅ = 1404 °C
Restfestigkeit nach Thermoschockzyklen [MPa] (0x / 1x / 5x)	21,8 / 5,0 / 2,0	26,1 / 6,8 / 3,4

Es ist ersichtlich, dass das unter reduzierenden Bedingungen gebrannte Material nach fünf Thermoschockzyklen eine deutlich höhere Restfestigkeit aufweist.

Tabelle 7

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Hauptphasen	92 % α-Al ₂ O ₃ 6 % CaAl ₁₂ O ₁₉ 1 % ZrO ₂ 1 % β-Al ₂ O ₃	93 % α-Al ₂ O ₃ 6 % CaAl ₁₂ O ₁₉ 1 % β-Al ₂ O ₃

Ausführungsbeispiel 3: Oxidkeramischer chrom- und kohlenstofffreier feuerfester Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid mit Zusätzen von Natriumoxid

Die nachfolgende Tabelle 8 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines feuerfesten Bauteils aus β -Tonerde.

Tabelle 8

Material	Anteil [in Ma.%]
β-Alumina, davon	95
β -Alumina „Granulat“ (Firma Calsitherm)	81,0
β -Alumina „Gemisch“ (Firma Calsitherm)	14,0
Alumina (reaktiv), davon	5,0
Reaktivtonerde „AB300“ (Almatis GmbH)	5,0
Additive, davon	1,3
ADW (Almatis GmbH)	0,5
ADS (Almatis GmbH)	0,5
Wasser	45,0

Zur Herstellung der Vibrationsmasse wurde Reaktivtonerde mit β -Tonerde (enthält Natriumoxid) und den Additiven in einem Mischer trocken vorgemischt. Die mittlere Korngröße der keramischen Matrix lag zwischen 7 - 14 μm , die mittlere Korngröße des Grobkorns betrug 38 - 2020 μm . In einem weiteren Schritt wurde die Trockenmischung in einem Mischer unter Zugabe von 45,0 Ma.% Wasser zu einer vibrationsfähigen Masse verarbeitet. Anschließend wurden in Metallformen Probekörper hergestellt. Die getrockneten Proben wurden mit einer Aufheizrate von 1,0 K/min bei 1500 °C in reduzierender Atmosphäre (analog zu Beispiel 1) und einer Haltezeit von 300 min gebrannt. Als Vergleichsbeispiel wurde eine Mischung identischer Zusammensetzung unter oxidierenden Bedingungen (Luft) gebrannt.

Die Phasenzusammensetzung mit den dazugehörigen Anteilen der hergestellten Bauteile ist in Tabelle 9 aufgezeigt.

Tabelle 9

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Hauptphasen	74 % $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$ 26 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	66 % $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$ 34 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ausführungsbeispiel 4: Oxidkeramischer chrom- und kohlenstofffreier feuerfester Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid mit Magnesiumoxid-Zusätzen

Die nachfolgende Tabelle 10 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines feuerfesten Bauteils auf Basis von Aluminiumoxid mit 24 Ma. % Magnesiumaluminat-spinell-Zusätzen (Zusammensetzung des Magnesiumaluminat-spinells 74% Al_2O_3 , 26 % MgO).

Tabelle 10

Material	Anteil [%]
Alumina, davon	62,0
Al_2O_3 „T60 2-5“	25,0
Al_2O_3 „T60 1-3“	15,0
Al_2O_3 „T60 0,5-1“	11,0
Al_2O_3 „T60 -20 μm “	11,0
Alumina (reaktiv), davon	11,0
Reaktivtonerde „CT3000SG“	1,0
kalzinierte Tonerde „CTC50“	10,0
Spinell, davon	24,0
Spinell „AR78 0-0,5“	7,0
Spinell „AR78 0-0,09“	9,0
Spinell „AR78 0-0,02“	8,0
Calciumaluminat-Zement „CA270“ (CAC)	3,0
Additive, davon	1,0
ADW (Almatis GmbH)	0,5
ADS (Almatis GmbH)	0,5
Wasser	4,5

Die Herstellung der Gießmasse erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Der Wasserbedarf lag bei 4,5 Ma. %. Die mittlere Korngröße der Matrix betrug 1,7 - 20 μm und die mittlere Korngröße des Grobkorns lag zwischen 20 - 4250 μm . Die hergestellte selbstfließende Masse wurde in metallische Formen eingebracht. Der

Brand der Proben erfolgte wie in Ausführungsbeispiel 2. Die mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften und die Phasenzusammensetzung mit den dazugehörigen Anteilen sind in den Tabellen 11 und 12 aufgeführt.

Tabelle 11

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Schwindung [%]	0,34	0,40
offene Porosität [%]	16,5	15,1
3-Punkt-Biegezugfestigkeit [MPa]	32,2 ± 3,0	28,5 ± 4,3
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	122,1 ± 4,2	117,5 ± 3,5
Heißbiegefestigkeit [MPa]	24,6 ± 2,3	20,7 ± 4,9
Druckerweichen	T ₀₁ = 1589 °C	T ₀₁ = 1514 °C
Restfestigkeit nach Thermoschockzyklen [MPa] (0x / 1x / 5x)	32,4 / 7,4 / 3,3	33,2 / 11,2 / 3,8

Es ist ersichtlich, dass das unter reduzierenden Bedingungen gebrannte Material nach fünf Thermoschockzyklen eine deutlich höhere Restfestigkeit aufweist.

Tabelle 12

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Hauptphasen	80 % α -Al ₂ O ₃ 11 % MgAl ₂ O ₄ 8 % CaAl ₁₂ O ₁₉ 1 % β -Al ₂ O ₃	86 % α -Al ₂ O ₃ 10 % CaAl ₁₂ O ₁₉ 4 % MgAl ₂ O ₄

Ausführungsbeispiel 5: Oxidkeramischer chrom- und kohlenstofffreier feuerfester Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid mit Magnesiumoxidzusätzen

Die nachfolgende Tabelle 13 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines feuerfesten Bauteils auf Basis von Aluminiumoxid mit Magnesiumaluminat-spinell-Zusätzen (analog zu Beispiel 4).

Tabelle 13

Material	Anteil [%]
Alumina, davon	25,0
Al ₂ O ₃ „T60 2-5“	25,0
Alumina (reaktiv), davon	11,0
Reaktivtonerde „CT3000SG“	1,0
kalzinierte Tonerde „CTC50“	10,0
Spinell, davon	61,0
Spinell „AR78 1-3“	15,0
Spinell „AR78 0,5-1“	11,0
Spinell „AR78 0-0,5“	7,0
Spinell „AR78 0-0,09“	9,0
Spinell „AR78 0-0,02“	19,0
Calciumaluminat-Zement „CA270“ (CAC)	3,0
Additive, davon	1,0
ADW (Almatis GmbH)	0,5
ADS (Almatis GmbH)	0,5
Wasser	5,0

Die Herstellung der Gießmasse erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Der Wasserbedarf lag bei 5,0 Ma.%. Die mittlere Korngröße der Matrix betrug 1,7 - 20 µm und die mittlere Korngröße des Grobkorns lag zwischen 20 - 4250 µm. Die hergestellte selbstfließende Masse wurde in metallische Formen eingebracht. Der Brand der Proben erfolgte wie in Ausführungsbeispiel 2. Die mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften und die Phasenzusammensetzung mit den dazugehörigen Anteilen sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

Tabelle 14

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Schwindung [%]	0,32	0,49
offene Porosität [%]	17,4	17,9
3-Punkt-Biegezugfestigkeit [MPa]	24,2 ± 1,7	27,0 ± 2,4
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	96,9 ± 9,5	105,9 ± 18,1
Heißbiegefestigkeit [MPa]	18,1 ± 0,5	21,8 ± 0,7
Druckerweichen	T ₀₁ = 1520 °C	T ₀₁ = 1597 °C
Restfestigkeit nach Thermoschockzyklen [MPa] (0x / 1x / 5x)	23,7 / 6,1 / 2,5	29,2 / 9,4 / 4,1

Es ist ersichtlich, dass das unter reduzierenden Bedingungen gebrannte Material nach fünf Thermoschockzyklen eine deutlich höhere Restfestigkeit aufweist.

Tabelle 15

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Hauptphasen	52 % α -Al ₂ O ₃ 34 % MgAl ₂ O ₄ 13 % CaAl ₁₂ O ₁₉ 1 % β -Al ₂ O ₃	51 % α -Al ₂ O ₃ 35 % MgAl ₂ O ₄ 13 % CaAl ₁₂ O ₁₉ 1 % β -Al ₂ O ₃

Ausführungsbeispiel 6: Oxidkeramischer chrom- und kohlenstofffreier feuerfester Werkstoff auf Basis von Aluminiumoxid mit Zusätzen von Calciumoxid

Die nachfolgende Tabelle 16 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines feuerfesten Bauteils auf Basis von Aluminiumoxid mit Calciumhexaluminat-Zusätzen (CA₆).

Tabelle 16

Material	Anteil [in Ma.%]
CA₆, davon	87
CaO*6Al ₂ O ₃ „Bonite 6-3“ (Almatis GmbH)	25,0
CaO*6Al ₂ O ₃ „Bonite 1-3“ (Almatis GmbH)	15,0
CaO*6Al ₂ O ₃ „Bonite 0,5-1“ (Almatis GmbH)	11,0
CaO*6Al ₂ O ₃ „Bonite 0-0,5“ (Almatis GmbH)	18,0
CaO*6Al ₂ O ₃ „Bonite -45µm“ (Almatis GmbH)	8,0
CaO*6Al ₂ O ₃ „Bonite -20µm“ (Almatis GmbH)	10,0
Alumina (reaktiv), davon	8,0
Reaktivtonerde „CL370“	8,0
Calciumaluminat-Zement „CA270“ (CAC)	5,0
Additive, davon	1,5
Additiv „VP65“	0,5
Additiv „ADS“	0,5
Additiv „ADW“	0,5
Wasser	6,7

Zur Herstellung der gießfähigen Masse wurde Calciumhexaaluminat mit Reaktivtonerde und den Additiven in einem Mischer trocken vorgemischt. Die mittlere Korngröße der keramischen Matrix lag zwischen 2 - 9 µm, die mittlere Korngröße des Grobkorns betrug 40 - 4320 µm. In einem weiteren Schritt wurde die Trockenmischung in einem Mischer unter Zugabe von 6,7 Ma.% Wasser zu einer gießfähigen Masse verarbeitet. Anschließend wurden in Metallformen Probekörper hergestellt. Die getrockneten Proben wurden mit einer Aufheizrate von 1,0 K/min bei 1300 °C in reduzierender Atmosphäre und einer Haltezeit von 300 min gebrannt.

Als Vergleichsbeispiel wurde eine Mischung identischer Zusammensetzung bei ansonsten gleichen Temperaturen und Heizrate unter oxidierenden Bedingungen (Luft) gebrannt.

Die Phasenzusammensetzung mit den dazugehörigen Anteilen der gegossenen Bauteile ist in Tabelle 17 aufgezeigt.

Tabelle 17

Hauptphasen	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
	96 % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 4 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	74 % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 26 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

In Tabelle 18 sind die mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Werkstoffe dargestellt.

Tabelle 18

	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Schwindung [%]	0,03	0,31
offene Porosität [%]	24,4	25,0
3-Punkt-Biegezugfestigkeit [MPa]	28,1 ± 0,9	20,0 ± 1,8
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	86,0 ± 11,2	76,8 ± 7,7
Heißbiegefestigkeit [MPa]	9,1 ± 0,3	10,9 ± 1,7
Druckerweichen	$T_{01} = 1457 \text{ °C}$	$T_{01} = 1442 \text{ °C}$
Restfestigkeit nach Thermoschockzyklen [MPa] (0x / 1x / 5x)	27,8 / 5,7 / 2,0	21,3 / 8,2 / 3,3

Es ist ersichtlich, dass das unter reduzierenden Bedingungen gebrannte Material nach fünf Thermoschockzyklen eine deutlich höhere Restfestigkeit aufweist.

Ausführungsbeispiel 7: Korrosionseigenschaften der erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterialien

Um die Korrosionsbeständigkeit zu untersuchen, wurden die in den Beispielen 1, 2, 3, 5 und 6 hergestellten Materialien analysiert, wobei der Tablettentest angewendet wurde.

Dazu erfolgte die Mischung von 70 Ma.-% bei 1300 °C reduzierend bzw. oxidierend gebranntem und anschließend aufgemahlenem erfindungsgemäßigem Auskleidungsmaterial mit 30 Ma.-% Braunkohleasche (Zusammensetzung gemäß Tabelle 1) im Taumelmischer.

Darauf folgte das Pressen der Mischungen zu Tabletten der Abmessung 50 mm (Durchmesser) x 10 mm (Höhe) mit einem Pressdruck von 100 MPa. Nach einem Brand (jeweils unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen) mit einer Aufheizrate von 1 K/min und einer Haltezeit von 3 Stunden bei 1300 °C wurde die Schwindung ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt.

Je geringer die absoluten Schwindungs- bzw. Dehnungswerte sind, umso geringer wird eine Korrosionswirkung im Sinne Phasenneubildung ausfallen. Sämtliche unter reduzierenden Bedingungen gebrannten Materialien weisen verbesserte Korrosionseigenschaften auf.

Tabelle 19

Material	oxidierend 1300 °C	reduzierend 1300 °C
Ausführungsbeispiel 1	-3,2	-1,3
Ausführungsbeispiel 2	-7,2	-1,3
Ausführungsbeispiel 3	-3,1	-1,2
Ausführungsbeispiel 5	-4,1	-2,1
Ausführungsbeispiel 6	-3,2	-0,7

Zitierte Nichtpatentliteratur

J. P. Bennett, „Refractory Liner Materials used in Slagging Gasifiers“, Journal of Refractories Application, Vol. 9 (2004), Iss. 5, pp. 20-25

G. Routschka: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 2. Auflage – Essen: Vulkan-Verlag, 1997, ISBN 3-8027-3146-8

Patentansprüche

1. Auskleidungsmaterial für Vergasungsanlagen, bestehend aus einem alkalikorrosionsbeständigen und temperaturwechselbeständigen chromoxid- und kohlenstofffreien oxidkeramischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff
 - a) mindestens 50 Ma. % Aluminiumoxid enthält,
 - b) mindestens einen oxidischen Zusatz enthält, ausgewählt aus Oxiden der Alkalimetalle, Oxiden der Erdalkalimetalle, Titandioxid, Zirkondioxid, Braunkohleaschen, Steinkohleaschen oder deren Mischungen, und
 - c) unter reduzierenden Bedingungen gebrannt oder wärmebehandelt wurde.
2. Auskleidungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 5 – 50 Ma.% Braunkohleasche enthält.
3. Auskleidungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 0,4 – 20 Ma.% Zirkonoxid und 0,4 – 20 Ma.-% Titanoxid enthält.
4. Auskleidungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 5 – 10 Ma.% Natriumoxid enthält.
5. Auskleidungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 10 – 50 Ma.-% Magnesiumoxid enthält.
6. Auskleidungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff 10 – 50 Ma.% Calciumoxid enthält.
7. Auskleidungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff bei einem Verbrennungsluftverhältnis λ von weniger als 1 bei einer Temperatur von 1200 – 1700 °C gebrannt wurde.
8. Auskleidungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff bei einem Verbrennungsluftverhältnis λ von mehr als 1 bei einer Temperatur von 1200 – 1700 °C gebrannt wurde und anschließend bei

einem Verbrennungsluftverhältnis λ von weniger als 1 bei einer Temperatur von 600 – 1500 °C wärmebehandelt wurde.

9. Verwendung des Auskleidungsmaterials nach einem der vorhergehenden Ansprüche für die Ausmauerung von Vergasungsanlagen, Verbrennungsanlagen und Drehrohröfen in Form gegossener und unter reduzierenden Bedingungen vorgebrannter Steine.
10. Verwendung des Auskleidungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Ausmauerung von Vergasungsanlagen in Form von Gießmassen, wobei die gegossenen Formen unter reduzierenden Bedingungen aufgeheizt worden sind.
11. Verwendung des Auskleidungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 bei der Vergasung von Rohstoffen unter reduzierenden Bedingungen.
12. Verfahren zur Herstellung eines Auskleidungsmaterials für Vergasungsanlagen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit den Schritten:
 - a. Mischen des Aluminiumoxids mit dem mindestens einen oxidischen Zusatz zur Ausbildung einer Trockenmischung,
 - b. Vermischen der so erhaltenen Trockenmischung mit Wasser zu einer fließfähigen Masse,
 - c. Einbringung der Masse in eine Form, vorzugsweise eine Metallform, bevorzugt durch Gießen,
 - d. Entformung der Masse nach dem Abbinden,
 - e. Trocknung der entformten Masse,
 - f1. Brennen der getrockneten Formkörper unter reduzierenden Bedingungen, vorzugsweise zwischen 1200 und 1700 °C oder
 - f2. Brennen der getrockneten Formkörper unter oxidierenden Bedingungen, vorzugsweise zwischen 1200 und 1700 °C, und anschließende Wärmebehandlung unter reduzierenden Bedingungen, vorzugsweise bei 600 bis 1500 °C.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei ein Bindemittel zur Trockenmischung zugesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei in Schritt b. zwischen 4 und 60 Ma.-% Wasser in Bezug auf die Gesamtmasse der Trockenmischung zugegeben wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das Brennen der getrockneten Formkörper oder die Wärmebehandlung bei einem Verbrennungsluftverhältnis λ von weniger als 1 durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei die reduzierenden Bedingungen durch Koksschüttung oder durch reduzierende Kohlenmonoxid-Gasatmosphäre erzeugt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/069964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B35/10 C03B5/43 C04B35/106 C04B35/113 F23M5/04
 C04B35/101
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C04B C03B F23M F27D F27B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 299 527 A5 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN; BERLIN (DE)) 23 April 1992 (1992-04-23) Ausführungsbeispiel 3 - Seite 2; Zusammenfassung.	1,7,8
X	US 4 646 950 A (GOTOH MICHIMIRO [JP] ET AL) 3 March 1987 (1987-03-03) Spalte 6, Beispiel, Zeilen 43-49; Seite 65, Tabelle 1.	1,5,7-9
X	US 3 905 845 A (KOBAYASHI KAZUO ET AL) 16 September 1975 (1975-09-16) abstract; example 2	1
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 23 January 2012	Date of mailing of the international search report 08/02/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vathilakis, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/069964

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Gerald Routschka; Hartmut Wuthnow: "Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe; 4. Auflage", 31 July 2007 (2007-07-31), VULKAN VERLAG, Essen, XP002666867, ISBN: 978-3-8027-3157-0	1,4
A	Seiten 74-83; Tabellen 4.7a bis 4.7b; Seiten 21-29 -----	9,10, 12-14
X	GB 1 410 205 A (OESTERR AMERIKAN MAGNESIT) 15 October 1975 (1975-10-15) Seite 3, Zeilen 1 bis 30. -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/069964

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 299527	A5	23-04-1992	NONE

US 4646950	A	03-03-1987	JP 1011590 B 27-02-1989
			JP 1525672 C 30-10-1989
			JP 60096567 A 30-05-1985
			US 4646950 A 03-03-1987

US 3905845	A	16-09-1975	NONE

GB 1410205	A	15-10-1975	AT 318165 B 25-09-1974
			BE 792813 A1 30-03-1973
			CA 969978 A1 24-06-1975
			FR 2164649 A1 03-08-1973
			GB 1410205 A 15-10-1975
			IT 972485 B 20-05-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/069964

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B35/10 C03B5/43 C04B35/106 C04B35/113 F23M5/04
 C04B35/101
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B C03B F23M F27D F27B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 299 527 A5 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN; BERLIN (DE)) 23. April 1992 (1992-04-23) Ausführungsbeispiel 3 - Seite 2; Zusammenfassung.	1,7,8
X	US 4 646 950 A (GOTOH MICHIMIRO [JP] ET AL) 3. März 1987 (1987-03-03) Spalte 6, Beispiel, Zeilen 43-49; Seite 65, Tabelle 1.	1,5,7-9
X	US 3 905 845 A (KOBAYASHI KAZUO ET AL) 16. September 1975 (1975-09-16) Zusammenfassung; Beispiel 2	1
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. Januar 2012	08/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vathilakis, S
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Gerald Routschka; Hartmut Wuthnow: "Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe; 4. Auflage", 31. Juli 2007 (2007-07-31), VULKAN VERLAG, Essen, XP002666867, ISBN: 978-3-8027-3157-0	1,4
A	Seiten 74-83; Tabellen 4.7a bis 4.7b; Seiten 21-29	9,10, 12-14
X	----- GB 1 410 205 A (OESTERR AMERIKAN MAGNESIT) 15. Oktober 1975 (1975-10-15) Seite 3, Zeilen 1 bis 30. -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/069964

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 299527	A5	23-04-1992	KEINE

US 4646950	A	03-03-1987	JP 1011590 B 27-02-1989
			JP 1525672 C 30-10-1989
			JP 60096567 A 30-05-1985
			US 4646950 A 03-03-1987

US 3905845	A	16-09-1975	KEINE

GB 1410205	A	15-10-1975	AT 318165 B 25-09-1974
			BE 792813 A1 30-03-1973
			CA 969978 A1 24-06-1975
			FR 2164649 A1 03-08-1973
			GB 1410205 A 15-10-1975
			IT 972485 B 20-05-1974
