

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814870.0

[51] Int. Cl.

B22C 9/08 (2006.01)
B22D 43/00 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
C04B 38/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283388C

[22] 申请日 2001.8.28 [21] 申请号 01814870.0

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 31 [33] GB [31] 0021343.9

[32] 2000. 9. 15 [33] GB [31] 0022676.1

[32] 2000. 10. 17 [33] GB [31] 0025411.0

[32] 2001. 3. 29 [33] GB [31] 0107872.4

[86] 国际申请 PCT/GB2001/003846 2001.8.28

[87] 国际公布 WO2002/018075 英 2002.3.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.28

[71] 专利权人 福塞科国际有限公司

地址 英国斯塔福德郡

[72] 发明人 D·A·贝尔 D·L·琼斯

K·朱马 H·尧尼希

A·安索尔格 M·施密德特

审查员 韩晓刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

用于过滤熔融金属的过滤器和生产这类过滤器
的方法

[57] 摘要

一种用于熔融金属的过滤器，其为包含耐火材料粒子的开孔多孔材料，其中所述耐火材料粒子包埋在碳基体粘接材料中并且由碳基体粘接材料粘接在一起。所述过滤器可以通过从耐火粒子和富碳粘结剂形成多孔制品，然后焙烧该多孔制品以产生其中包埋耐火粒子的碳基体来生产，所述耐火粒子包括例如耐火氧化物、碳化物或者石墨，和所述富碳粘结剂包括例如焦油、沥青或者在热解时降解形成碳的有机(优选芳香族)聚合物。所述多孔制品优选通过用粘结剂和耐火粒子涂覆网状的聚氨酯泡沫和于优选不高于 800℃ 进行焙烧来生产。

1. 一种适合于过滤熔融金属的包含开孔多孔材料的过滤器，所述开孔多孔材料包含包埋在粘接材料中和被该粘接材料粘接在一起的耐火材料粒子，所述粘接材料包含碳基体，其中在所述开孔多孔材料中的孔隙包括随机分布的不规则的互连通道。

2. 权利要求1的过滤器，其中所述耐火材料选自氧化锆、锆石、硅石、氧化铝、二氧化钛、碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化钙、碳化铝、氮化硅、氮化铝、氧化镍、氧化铬、氧化镁、富铝红柱石、石墨、无烟煤、焦炭、活性炭、石墨-氧化镁、石墨-氧化铝、石墨-氧化锆，以及包含这些中两种或多种的混合物。

3. 权利要求1或者2的过滤器，其中耐火材料与粘接材料的重量比例为至少50%的耐火材料：不多于50%的粘接材料。

4. 权利要求1到3任何一项的过滤器，其中耐火材料与粘接材料的重量比为65到75%的耐火材料：35到25%的粘接材料。

5. 权利要求1到4任何一项的过滤器，其中所述不规则通道的随机分布是采用在烧制过滤器期间被挥发的一次性模子形成的。

6. 权利要求1到5任何一项的过滤器，其中所述粘接材料是焦炭或者半焦基体。

7. 一种用于生产适合于过滤熔融金属的开孔多孔过滤器的方法，其包括：

(1) 形成包含(a)耐火材料粒子、(b)粘结剂和(c)液体载体的浆料，

(2) 用所述浆料涂覆一次性的模子，该一次性模子具有随机分布的不规则的互连通道，

(3) 干燥所述涂覆的模子，

(4) 烧制所述涂覆的模子以生产多孔材料，

其中所述粘结剂是选自以下类别材料的一种或多种的富碳源：沥青、焦油和在热解时降解形成碳的有机聚合物。

8. 权利要求7的方法,包括涂覆一个或多个另外的耐火材料和/或粘结剂的涂层,和干燥所述一个或多个另外的涂层。

9. 权利要求8的方法,其中用液体载体涂覆一个或多个另外的涂层和/或粘结剂。

10. 权利要求7到9任何一项的方法,其中(i)所述粘结剂已经用酸和/或氧化剂进行预处理以稳定化,和/或(ii)将多官能有机化合物引入所述浆料或者涂层以促进所述粘结剂的稳定化。

11. 权利要求7到10任何一项的方法,其中所述耐火材料选自氧化锆、锆石、硅石、氧化铝、二氧化钛、碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化钙、碳化铝、氮化硅、氮化铝、氧化镍、氧化铬、氧化镁、富铝红柱石、石墨、无烟煤、焦炭、活性炭、石墨-氧化镁、石墨-氧化铝、石墨-氧化锆,以及这些中两种或多种的混合物。

12. 权利要求7到10任何一项的方法,其中所述耐火材料通过石墨和一种或多种其他颗粒耐火材料的混合物提供,和其中所述石墨含量基于所述耐火粒子的总重量为10到40重量%。

13. 权利要求7到12任何一项的方法,其中所述粘结剂是选自以下的富碳源:煤焦油、石油沥青、柏油、地沥青、合成沥青、合成焦油、合成地沥青;或者衍生自煤炭、原油、煤焦油、石油沥青、柏油、地沥青、合成沥青、合成焦油或者合成地沥青的热解的残余物。

14. 权利要求7到13任何一项的方法,其中所述粘结剂是固体合成颗粒沥青。

15. 权利要求7到14任何一项的方法,其中所述富碳源是芳香族有机聚合物。

16. 权利要求7到15任何一项的方法,其中所述粘结剂通过用硝酸热处理进行稳定化。

17. 权利要求10的方法,其中所述多官能化合物是聚乙烯醇。

18. 权利要求7到17任何一项的方法,其中所述一次性模

子是网状的聚氨酯泡沫。

19. 权利要求7到18任何一项的方法，其中所述液体载体是水。

20. 权利要求7到19任何一项的方法，其中耐火材料与粘接剂的重量比为至少50%的耐火材料：不多于50%的粘接剂。

21. 权利要求20的方法，其中所述重量比为55到75%的耐火材料：45到25%的粘接剂。

22. 权利要求21的方法，其中所述重量比为65到75%的耐火材料：35到25%的粘接剂。

用于过滤熔融金属的过滤器和生产这类过滤器的方法

技术领域

5 本发明涉及耐火制品和生产耐火制品的方法。本发明特别涉及适合于与熔融金属(包括金属合金)于高温下接触使用的耐火制品。尤其是,本发明涉及适合于过滤熔融金属的过滤器和生产这类过滤器的方法。

背景技术

耐火制品(即由耐火材料形成的制品)例如容器、盛钢桶衬、衬套、浇铸杯、过滤器、模具、模芯等等被用于处理、浇铸和铸造熔融金属。
10 这类耐火制品通常需要于很高的温度下烧制,例如大约1000℃或者更高。在这种高温下烧制通常是昂贵和耗时的。因此非常希望降低这种制品要求的烧制温度。

包含碳的耐火材料,例如用碳粘接的复杂结构形式,具有许多有用的应用,但是通过已知技术制造这类材料具有许多伴生的问题和局限性。
15

生产碳粘接制品的已知技术包括石油沥青和煤焦油的石墨化。这些方法要求超高压条件,继之以加热到约为2,500℃的高温。这类方法是能量效率低的,要求危险的条件和只能令人满意地生产例如横截面尺寸为几英寸的剖面。

20 另一种技术是直接将沥青和焦油与其他无机粉末例如石墨、难熔粉末等等热混合,然后在特别设计的窑炉中于约1,400℃的温度下,在回火之前在高压下压制几天。同样,这类技术是能量效率低的和只能生产厚剖面的材料。

另一种已知技术是在交联剂存在下高能量地混合合成树脂与无机粉末或者石墨,其导致所述树脂从热塑性向热固性聚合物转化。随后
25 在没有空气的情况下加热到最高1,000℃的温度,生产一种材料,同样该材料只能以厚横截面制造。

更进一步的方法是利用包含中间相的可熔结碳前体,其在被加热到最高1,000℃的温度时能够产生碳键结构。然而,所述用作前体的
30 可熔结碳其制造是非常昂贵的。

EP-A-0708064公开了使用氧化镁原料制造耐火碳化合物砖的方法,所述耐火碳化合物砖例如用于衬砌熔炉和接收熔化钢用的容器。

所述碳源适合地是中生的沥青、或者多芳香核化合物中间相、或者中间相沥青。

DE-A-4307343公开了用于制造碳电极和耐火材料的粘结和浸渍沥青。所述沥青通过于360到540℃范围的温度下在基本上惰性气体气氛中于高压下加热来源于煤炭或者原油的油类、焦油或者沥青来生产。

WO 99/28273(Foseco International Limited)公开了用于熔融金属的过滤器，其包含多孔碳材泡沫基材，该基材基本上完全用通过化学蒸气沉积法形成的耐火金属或者耐火化合物涂覆。所述过滤器可以通过在600到1200℃范围温度下热解多孔的有机泡沫基材例如聚氨酯泡沫或者树脂涂覆的聚氨酯泡沫来生产。所述多孔碳材泡沫然后通过汽相沉积用耐火材料(例如美国专利号5154970、5283109和5372380和EP-A 0747124所描述的)涂覆。

另一方面、美国专利号5104540(Corning Incorporated)公开了用于熔融金属的碳涂覆的多孔烧结陶瓷过滤器，其包含由无机耐火材料形成的整料基材，例如氧化铝、富铝红柱石、锆石、氧化锆、尖晶石、堇青石、钽铝硅酸盐、二氧化钛、长石、石英、熔凝硅石、碳化硅、高岭粘土、钛酸铝、硅酸盐、铝酸盐及其混合物。所述碳涂层被施加到预制过滤器的表面或者在其上涂覆的铝热剂。

已经广泛地用于本领域的一种过滤熔融金属的过滤器包括开孔单元多孔结构，其包含由无机基体粘合的耐火粒子。这类过滤器可以例如通过用包含耐火粒子(例如氧化锆)、粘结剂(例如硼硅酸盐玻璃)和水的浆料涂覆适合的开孔单元的泡沫例如网状的聚氨酯泡沫，干燥所述涂覆的泡沫，和然后烧制以生产包含所述通过玻璃基质粘合的耐火粒子的开孔多孔过滤器来生产。所述聚氨酯泡沫通常在烧制工艺期间烧焦和烧掉和对于所生产的过滤器的性能没有显著贡献。这类过滤器公开于例如EP-A-0412673和EP-A-0649334，两者均以Foseco International Ltd.的名义申请。

发明内容

本发明的目的是提供改进的用于过滤熔融金属的过滤器。本发明的另一目的是提供制备用于过滤熔融金属的过滤器的方法。

因此本发明包括适合于过滤熔融金属的包含开孔多孔材料的过滤器，所述开孔多孔材料包含包埋在粘接材料中和被粘接材料粘接在一起的耐火材料粒子，所述粘接材料包含碳基体。

具体实施方式

短语“开孔多孔材料”在该说明书中指这样一种材料，其在固体材料内包括规则的、部分规则的、不规则的或者随机分布的孔隙，所述孔隙提供通道，熔融金属通过该通道可以流过所述材料。所述孔隙可以是完全或者部分互通的，或者可以由许多通道提供，这些通道穿过所述材料整体，使熔融金属能够易于流过其中。所述孔隙本身的大小与形状可以是规则的或者不规则的。例如，所述孔隙可以由一系列平行管道提供，它们成直线地通过所述材料，所述管道可以具有任何需要的横截面，例如圆形、椭圆形、三角形、正方形或者五边形。或者，例如，所述孔隙可以由随机分布的不规则的互连通道提供，例如类似于天然海绵中的孔隙分布。优选的开孔多孔材料是具有相当规则的孔隙分布的那种，其由市售可得的网状开孔聚氨酯泡沫提供。这类材料用于制造用于过滤熔融金属的耐火过滤器在本领域中是众所周知的。

在本发明中，由粘接材料粘接的耐火材料可以是例如在本领域中任何众所周知的耐火材料，其提供过滤器所要求的对熔融金属的侵蚀作用 and 高温的耐受性。适合用于本发明的耐火材料的例子包括：氧化锆、锆石、硅石、氧化铝、二氧化钛、碳化物（例如碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化钙、碳化铝）、氮化物（例如氮化硅和氮化铝）、金属氧化物（例如氧化镍和氧化铬）、氧化镁、富铝红柱石、石墨、无烟煤、焦炭、活性炭、石墨-耐火材料（例如石墨-氧化镁、石墨-氧化铝、石墨-氧化锆）或者包含两种或多种这些物质的混合物。

所述粘接材料包括碳基体，其将耐火粒子粘接在一起，并且其中所述粒子被包埋在本发明的过滤器中。粘接材料优选是焦炭或者半焦的形式，其通过有机材料的热分解生产。

颗粒耐火材料与粘接材料的相对比例（重量百分率）的优选范围是至少50%耐火材料：不多于50%粘接材料；更优选至少55%耐火材料：不多于45%粘接材料；甚至更优选至少60%耐火材料：不多于40%粘接材料，例如大约65-75%耐火材料：大约35-25%粘接材料。

本发明适合用于过滤钢水的过滤器优选包含选自氧化锆、锆石、碳化硅、石墨、氧化铝和其两种或多种混合物的耐火粒子。

本发明适合用于过滤铁水的过滤器优选包含选自氧化锆、锆石、碳化硅、石墨、氧化铝、硅酸铝（例如熟耐火土、叶蜡石、红柱石）和

其两种或多种混合物的耐火粒子。

本发明适合用于过滤液态铝的过滤器优选包含选自石墨和硅灰石的耐火粒子。

5 本发明进一步包括生产适合于过滤熔融金属的材料的方法，其包括将包含粘结剂和耐火粒子的混合物形成开孔多孔材料和烧制所述材料，其中所述粘结剂是富碳源，选自以下一种或多种：沥青、焦油和

在热解时降解形成碳的芳香族有机聚合物。

因此例如，开孔多孔材料可以通过将粘结剂和耐火粒子的混合物在模头中压制成药片或者平板，并且用许多针状体或者棒条体穿透压制的材料以产生通过所述圆片或者平板厚度的孔眼而形成。所述孔眼可以具有任何需要的横截面，并且优选是例如圆形、椭圆形、三角形、正方形或者五边形。优选所述穿透以通过所述制品的表面的规则网格图案布置。类似类型的制品可以例如通过挤出包含粘结剂和耐火粒子的混合物，优选与流体和/或其他添加剂一起以使所述混合物更易于

15 挤出，通过装有许多心轴的适合的模头以在挤出制品中形成孔眼来生产。具有这类形状的制品的挤出是本领域众所周知的。

本发明用于制造适合于过滤熔融金属的开孔多孔材料的优选方法包括：

- 20 (1.) 形成包含 (a) 耐火材料粒子、(b) 粘结剂和 (c) 液体载体的浆料，
- (2.) 用所述浆料涂覆一次性的模子，
- (3.) 干燥涂覆的模子，
- (4.) 任选地涂覆一种或多种另外的耐火材料和/或粘结剂、任选地与液体载体一起的涂层，和干燥所述一种或多种另外的涂层，
- 25 (5.) 烧制所述涂覆的模子以生产多孔材料，

其中，所述粘结剂是富碳源，选自一种或多种以下类别的材料：沥青、焦油和在热解时降解形成碳的有机聚合物。

本发明的制造适合于过滤熔融金属的开孔多孔材料的进一步优选方法包括：

- 30 (1.) 形成包含 (a) 耐火材料粒子、(b) 粘结剂和 (c) 液体载体的浆料，
- (2.) 用所述浆料涂覆一次性的模子，

(3.)干燥涂覆的模子,

(4.)任选地涂覆一种或多种另外的耐火材料和/或粘结剂、任选地与液体载体一起的涂层,和干燥所述一种或多种另外的涂层,

(5.)烧制所述涂覆的模子以生产多孔材料,

5 其中,所述粘结剂是富碳源,选自一种或多种以下类别的材料:沥青、焦油和在热解时降解形成碳的有机聚合物,和其中(i)所述粘结剂已经用酸和/或氧化剂进行预处理以稳定化,和/或(ii)将多官能化合物引入所述浆料或者涂层以促进所述粘结剂的稳定化。

所述富碳源选自一种或多种类别的材料,其包括沥青、焦油和
10 在热解时降解形成碳的聚合物。这类材料的例子是煤焦油、石油沥青、柏油、地沥青、合成沥青、合成焦油、合成地沥青;或者来源于煤炭、原油、煤焦油、石油沥青、柏油、地沥青、合成沥青、合成焦油或者合成地沥青的热解的残余物。在热解时可降解形成碳的聚合物优选是芳香族有机聚合物。芳香族有机聚合物可以适合地是任何聚合物,合成或者天然的,其包含有机芳香族链、芳香族网络或者芳香族取代基,
15 并且其在热解时降解形成碳质残渣。芳香族链或者取代基优选是基于苯环的,其可以是例如从分子链出来的侧基或者可以作为分子链或者网络的一部分存在。适合的芳香族聚合物的例子是苯基取代的聚合物、邻-、间-或者对-亚苯基聚合物、萘聚合物、菲聚合物、蒽聚合
20 物、晕苯聚合物和像高分子量多核芳香族材料的聚合物。聚合物可以衍生自糠醇并且这些也是可以使用的。优选的芳香族聚合物是衍生自苯酚和甲醛的反应的酚醛树脂。这类树脂的例子是甲阶酚醛树脂和酚醛清漆树脂,其在本领域中是众所周知的。优选所述芳香族聚合物是可交联的或者交联的聚合物。所述芳香族聚合物,优先于热塑性树脂,
25 是热固性树脂。

适合用于本发明的耐火材料的例子在上文中已经列举并且包括氧化锆、锆石、硅石、氧化铝、二氧化钛、碳化物(例如碳化硅、碳化
30 锆、碳化钛、碳化钙、碳化铝)、氮化物(例如氮化硅和氮化铝)、金属氧化物(例如氧化镍和氧化铬)、氧化镁、富铝红柱石、石墨、无烟煤、焦炭、活性炭、石墨-耐火材料(例如石墨-氧化镁、石墨-氧化铝、石墨-氧化锆)或者包含两种或多种这些物质的混合物。

所述颗粒耐火材料例如可以包括石墨和另一种耐火材料(例如氧

化铝)的混合物。例如,耐火粒子的石墨含量是优选从零到50重量%、更优选从10到40重量%,基于所述耐火粒子的总重量,余下的是一种或多种其他颗粒耐火材料。

5 用于本发明方法的耐火材料的粒子可以是例如粉末、细粉、颗粒、纤维状材料或者微球体(空心和/或实心)。基本上可以使用任何耐火材料;技术人员能够根据耐火组合物或者制品的特殊应用要求选择适当的材料或者材料混合物。

所述耐火粒子的粒度和粒度分布可以广泛地变化。通常优选的是所述粒子的平均粒度小于30微米、更优选小于10微米、甚至更优选在10 1-5微米范围内。

颗粒耐火材料与粘结剂的相对比例(重量百分率)的优选范围是至少50%耐火材料:不多于50%粘结剂;更优选至少55%耐火材料:不多于45%粘结剂;甚至更优选至少60%耐火材料:不多于40%粘结剂,例如大约65-75%耐火材料:大约35-25%粘结剂。

15 用于本发明方法的粘结剂优选是富碳材料,其在被加热到500到700℃范围的温度时提供好的焦收率。

优选所述粘结剂是颗粒材料。所述粘结剂的粒度和粒度分布可以广泛地变化。通常优选的是所述粒子的平均粒度小于50微米、更优选小于30微米。

20 煤焦油和沥青的热分解已有很多报道[参见例如Rand, B. McEnaney:“来自聚合物树脂和沥青的炭结合料,部分I-碳的热解行为和结构”Br. Ceram. Trans. J., 84, 57-165(1985) no. 5]。在烧制期间,沥青首先熔融然后开始热解,放出低分子量物质和发生缩合反应,其中较小挥发性组分的芳族环开始连接起来(聚合)。在300和400 25 ℃之间进一步加热时,形成这些多芳香核的大片状结构,其然后开始互相层叠起来。层叠中的片层通过范德华力结合在一起。这些层叠体系形成液晶并且以余下的液态沥青中以圆片或者球体形式析出。这些液晶相称为‘中间相’。煤焦油和石油沥青两者均产生中间相,产生的量主要取决于所述原材料的芳烃含量。当加热进行时,产生越来越 30 多的中间相并且体系的粘度开始上升,直到大约500-550℃,形成固体中间相或者‘半焦’。这是粘接相,即在所述耐火体系中的碳粘接。促进半焦形成的因素,即提高焦炭产率的因素包括:沥青的高芳烃含

量(具有比石油沥青更大的芳烃含量的煤焦油)、在起初加热期间降低挥发物损失的量和促进使芳香族分子结合在一起的反应。后者可以通过以下来实现:氧化所述沥青,其促进脱氢和芳族环的连接(聚合),或者使其与氯或者硫反应,其化合氢,因此从所述体系以HCl或者H₂S形式除去氢。

在本发明中,所述粘结剂优选由包含一种或多种有机化合物的原材料生产,例如原油、煤炭或者合成芳族聚合物(例如酚醛树脂)。所述粘结剂优选包含处理的或者未处理的沥青和/或焦油(例如煤焦油)和/或合成酚醛树脂(例如酚醛清漆或者甲阶酚醛树脂)。所述沥青和/或焦油和/或合成酚醛树脂优选是粉末或者粒状形态。可以对所述沥青和/或焦油和/或合成酚醛树脂进行处理,以在所述沥青和/或焦油和/或合成酚醛树脂中产生中间相,或者提高已经存在于所述沥青和/或焦油和/或合成酚醛树脂中的中间相的比例。

引入具有耐火粒子的混合物或者用于生产本发明过滤器的浆料中的所述开始粘结剂材料,根据需要,可以不含中间相或者可以包含中间相。存在于所述开始粘结剂中的中间相的量,基于总的粘结剂,优选在0-50wt%范围内。在所述过滤器的烧制期间,优选的是所述粘结剂已经包含和/或形成了基于所述粘结剂的重量为5到60%范围内、例如10到50%、更优选15到45%、例如20到45%的量的中间相。存在的中间相的量可以按照ASTM D4616-95(2000再批准)进行测定。

特别优选的粘结剂包括由Rutgers VFT AG,德国以商标RAUXOLIT提供的材料。该RAUXOLIT可以各种形式例如液体、颗粒和粉末得到。更优选,该粘结剂包括RAUXOLIT FF 100(粉末)。RAUXOLIT被认为是沥青/焦油类产品,从合成材料而非煤焦油或者石油沥青制备。其他具有与RAUXOLITFF类似的软化点的材料是已知的,例如来自美国Koppers的煤焦油沥青140,但是后者,顾名思义,源自于煤炭。优选使用固体合成颗粒沥青作为粘结剂。

芳族聚合物,其可以在水中的分散体的形式制备,例如碱性酚醛树脂也可以用作所述粘结剂。其他适合的聚合物是线型酚醛清漆树脂,其通常作为与六胺的粉末混合物使用。适合的树脂的例子是市售可得的被称为“Rutaphen F型”的酚醛树脂,由Bikelite,德国提供。

在本发明方法中，优选使用包含0到50重量%、优选0到20wt%（基于总的粘结剂）中间相的粘结剂用于生产所述过滤材料。因此，在本发明中耐火粒子的粘接优选利用半焦形式的碳基体完成。所述半焦优选通过加热煤焦油或者沥青、石油焦油或者沥青或者合成芳族聚合物以引起至少某些所谓的“中间相”形成来制备。液体或者半液体的中间相覆盖所述耐火粒子的表面，并且所述中间相在烧制时被转化成半焦的碳基体。

按照优选的方面，本发明提供生产耐火制品、特别是用于熔融金属的过滤器的方法，其包括：

- 10 (a) 在液体载体中形成颗粒耐火材料和包含中间相的颗粒粘结剂的浆料；
- (b) 将所述浆料成形为需要的形状；和
- (c) 烧制所述成形的浆料。

在按照本发明的方法生产过滤器中，所定义的富碳材料的热塑性可以产生这样的结果，例如在烧制期间，包含沥青（例如含中间相的沥青）和耐火粒子的混合物的模制品，由于材料的软化（在该阶段可以或者可以不包含中间相），所述制品可能具有失去其形状的趋势，例如其可能塌陷或者变形。在加热的富碳材料中存在或者产生的任何中间相也可能具有热塑性性能。因此，在本发明中优选降低材料的热塑性性能，包括任何可能存在于其中的中间相，其方法是在将其作为粘结剂用于本发明方法前，以一个或多个稳定化步骤对其进行处理。

富碳材料的稳定化，包括任何在所述沥青或者所述焦油中或者在热解的芳族聚合物中存在或者产生的中间相，可以例如通过在空气或者氧气存在下对其进行热处理和/或用氧化剂例如硝酸进行处理来实现。该稳定化倾向于使所述富碳材料、包括其中的任何中间相的性能更象热固性树脂，而非热塑性材料。

稳定所述富碳材料、例如沥青和/或煤焦油和/或热解合成酚醛树脂的优选方法是在氧气存在下热处理。将所述富碳起始材料加热（高于室温）到优选低于600℃的温度、更优选在100-500℃范围内的温度、甚至更优选在150-400℃范围内、例如大约180℃的温度。所述加热在氧气存在下、例如在空气存在下进行是适合的。

稳定所述富碳材料例如沥青和/或煤焦油和/或热解合成酚醛树脂的优选的方法是用酸或者氧化剂或者两者来处理。优选使用氧化酸例如硝酸。

因此在本发明一个特别的实施方案中，提供了生产起始材料的方法，所述方法包括用氧化剂氧化树脂例如合成树脂、沥青或者焦油和热处理该氧化的树脂借此聚合所述树脂和生产所述起始材料。在该特别的实施方案中，所述氧化剂可以包括一种或多种酸，例如无机和/或有机酸的一种或者混合物。可选择地，所述氧化剂可以包括非酸性的氧化剂。所述氧化剂或者酸例如是硝酸、盐酸、磷酸、亚硝酸、铬酸、次氯酸或者过氧化氢。优选所述氧化的树脂，优选在没有空气的情况下，被加热到最高350℃的温度几个小时。该起始材料，在进一步稳定化或不进一步稳定化的情况下，可以用作富碳稳定的材料用于生产本发明方法中的过滤器。

适合的氧化剂或者酸的例子包括，但是不局限于，硝酸、次氯酸、硫酸、铬酸或者其混合物。用氧化剂和/或酸处理优选在水溶液中进行。例如含10-80%（体积）、更优选15-70%（体积）的硝酸溶液提供令人满意的结果。使用浓硝酸是优选的。所述硝酸处理可以例如通过在硝酸中加热所述富碳起始材料（例如沥青和/或焦油和/或热解合成酚醛树脂）几个小时来进行。在加热和/或硝酸处理之后，所述富碳材料（例如沥青和/或焦油和/或热解合成酚醛树脂）可能需要研磨和/或压碎（例如使用球磨机）以降低粒度，（例如直径低于50微米），因为在这类处理期间可能发生某些附聚。

如上所述，所述粘结剂优选包括处理的或者未处理的富碳材料（例如沥青和/或焦油和/或合成酚醛树脂）。在制备所述粘结剂中，优选使用这类已经包含至少某些中间相或者在所述材料中产生中间相的材料。如果要求中间相存在于所述粘结剂中，和如果希望提高已经存在于其中（例如在沥青和/或焦油和/或热解合成酚醛树脂中）的中间相的比例，某些富碳材料（例如沥青和/或焦油和/或合成酚醛树脂）需要进行热处理。然而，某些富碳材料（例如沥青和/或焦油）可能已经包括显著比例的中间相，和因此在用作本发明方法中的粘结剂材料之前不须预处理以产生或者提高中间相的量。虽然使用已经包含中间相的粘结剂可能是有利的，优选的是不将高中间相含量

的粘结剂用于本发明。如果使用高相粘结剂，发现该材料在熔融时具有较高的软化温度和较高的粘度，其降低在涂覆所述耐火粒子表面中的有效性。

已经观察到，包含粘结剂和耐火粒子混合物的模制品可能具有失去其形状的倾向，例如由于富碳材料(包含任何存在于所述粘结剂中的中间相或者在加热时形成的中间相)的软化其可能塌陷或者变形。降低或者消除该趋势的另一方法是在热处理或者烧制期间使用多官能化合物就地稳定所述富碳材料(包含任何存在于其中的中间相)，所述多官能化合物例如是带有许多官能团、优选羟基基团或者羧酸酯基团的聚合物。已经发现特别有效的一种这类化合物是聚乙烯醇(例如通过水解聚乙酸乙烯酯制备的聚合物)。市售可得的聚乙烯醇在其水解度和聚合度方面有变化。其沿着链长度具有许多反应性的醇(-C-OH)基团。优选的聚乙烯醇形式是由Zschimmer & Schwarz GmbH & Co.，德国以商标OPTAPIX PAF 35提供的。该材料作为35%(重量)溶液提供和使用，或者在使用之前稀释(例如稀释成20%溶液)。可以有利地使用的其他化合物是甲酯基取代的oligophenyls、甲酯基取代的苄基酯或者这两种化合物的混合物。使用这些化合物降低利用沥青作为粘结剂模塑的制品的变形，公开于美国专利4,877,761(Chmiel等)中。

多官能化合物，例如聚乙烯醇，优选包含在用于生产本发明过滤材料的浆料组合物中。使用的多官能化合物的量基于浆料中的固体重量为优选0.1到3.0wt%、更优选0.3到1.5wt%、最优选0.5到1.0wt%。

该多官能化合物被认为能够促进粘结剂材料的交联，和因此引起成形或者模塑过滤器在其加热和烧制期间形状的稳定化。

该多官能化合物可以用以稳定所述粘结剂，无论该粘结剂材料是否已经经过其他稳定化，例如硝酸处理或者用空气在高温下氧化。

浆料中的液体载体可以是任何适合的液体稀释剂，例如水、甲醇、乙醇、石油醚。然而，水通常是优选的载体，因为其提供具有好的涂覆性能和环境安全的浆料。

可以引入用于本发明的包含粘结剂和耐火粒子的浆料的其他材料包括悬浮助剂、消泡剂、湿润剂和分散剂。这类材料在利用一次性模子浆料涂覆的过滤器制备中的使用在本领域中是已知的。这类

添加剂，如果存在，在所述浆料中的浓度基于固体重量可以是例如如下：

悬浮助剂-0到1.0wt%、例如0.1wt%

消泡剂-例如硅氧烷抗泡沫-0到1.0wt%、例如0.3wt%

5 聚合物稳定剂-例如聚乙烯醇溶液-0到10.0wt%、例如3.0wt%的20%水溶液

湿润剂-0到1.0wt%、例如0.5wt%

分散剂-例如木素磺酸铵-0到1.0wt%、例如0.6wt%

10 所述分散剂、木素磺酸铵和所述聚合物材料、聚乙烯醇也一起起所谓的‘绿色粘结剂’作用。为了制造某些耐火制品例如过滤器，这些‘绿色粘结剂’保证难熔粉末和粘结剂保持在一次性的模子上，例如在干燥之后聚氨酯泡沫不碎裂或者裂缝，并且未烧制的过滤器可以被处理和可以允许进一步的加工步骤，例如喷雾，而不发生损坏。

15 存在于所述浆料中的液体的量优选使得浆料中的总“固体”与液体的相对比例(重量百分率)为至少50%固体：不多于50%液体；更优选至少55%固体：不多于45%液体；甚至更优选至少60%固体：不多于40%液体。例如，所述浆料可以包含大约69%固体和31%液体。

20 所述一次性模子为通过本发明的方法生产的开孔多孔材料的所需形状提供了样型。“一次性”指制造模子的材料在涂覆的模子被烧制时被降解和通过燃烧或者挥发而基本上排放到大气中。所述模子可以是例如由网状的层构成的三维晶格构造，压制形成开口网状结构的挤塑网或者网状的聚合物泡沫。优选所述一次性模子是网状的聚氨酯泡沫。适用于熔融金属过滤器用的一次性模子的网状聚氨酯泡沫在本领域中是众所周知的。适合的泡沫材料由以下厂商提供：
25 1. Kureta GmbH & Co., D-35260 Stadtallendorf, 德国；2. Eurofoam Deutschland GmbH., Troisdorf, 德国和3. Caligen Europe B. V., Breda, 荷兰。

30 所述涂层优选使用在本领域中众所周知的方法施加于所述一次性的模子。因此，例如聚氨酯泡沫模子可以浸渍在所述浆料中或者用所述浆料喷雾，然后在滚轮对之间通过以调节存在于所述泡沫上的浆料的分布和量。

因此，在按照本发明成形过滤器的优选方法中，过滤器可以例如

以技术人员已知的常规方式成形，例如通过用包含颗粒耐火材料和粘
结剂的组合物的浆料(优选含水浆料)浸渍聚合物(通常聚氨酯)泡沫，
和干燥和烧制所述浸渍的泡沫以除去所述液体，以硬化所述组合物，
然后烧掉所述聚合物泡沫，借此产生耐火泡沫构造，其可以用作例如
5 用于熔融金属的过滤器。因此，将所述浆料成形为需要形状的步骤优
选包括用所述浆料浸渍聚合物泡沫(例如通过将所述浆料喷雾到所述
泡沫上和所述泡沫中和/或通过辊子将所述浆料涂覆在所述泡沫上和
所述泡沫中)。所述方法的最后步骤优选包括干燥和烧制所述浸渍的
泡沫，以除去所述液体和任何其他挥发物，以硬化所述耐火/粘结剂
10 组合物，和烧掉所述聚合物泡沫。

然而，根据本发明优选的过滤器成型方法不同于习用方法，因为
所述组合物包括所定义的粘结剂和耐火粒子组合物，在所述粘结剂中
优选包含中间相，和浸渍的泡沫的烧制温度通常低于常规烧制温度。
如已经提及的，按照本发明烧制温度优选不高于800℃、更优选不高
15 于700℃、甚至更优选不高于650℃、例如大约600℃。例如，所述过
滤器可以在加热和冷却速率(从环境温度和到环境温度)为大约300℃
每小时下使用最高600℃的烧制温度(所述过滤器可以经受该温度大约
1小时)烧制总共5小时。

在所述一次性模子被涂覆之后，其被干燥，然后如果需要经过进
20 一步涂覆，直到已经涂覆了所需厚度的浆料。

所述涂覆的模子然后优选被加热到较高的温度以除去任何残留
的挥发物，然后最后在至少足以将所述粘结剂转化成碳基体、优选包
含半焦的碳基体的温度下烧制。优选在没有氧气的情况下烧制所述涂
覆的模子。

基本上在没有氧气的情况下烧制所述制品通常使某些或者所有富
碳材料(即所述粘结剂)，包括已经存在或者通过加热产生的至少某些
中间相，热解(至少部分地)一般地形成被称为“半焦”的材料。该半
焦形成基体，其将颗粒耐火粒子粘接在一起，形成包含耐火材料和碳
作为主要组分的制品。在烧制的耐火制品中，某些或者所有粘结剂源
25 自于中间相，和一般地将包括半焦。包含中间相或者产生中间相的制
品优选地在没有氧气的情况下烧制。

通过本发明的方法生产的制品，通过烧制成形的组合物来生产，

其中有或者没有一次性模子，该成形组合物包含耐火粒子和粘结剂，烧制温度优选不高于800℃、更优选不高于700℃、甚至更优选不高于650℃、例如大约600℃。形成所述制品的烧制优选基本上在没有氧气的情况下进行，例如在惰性的或者“非氧化”氛围例如氮气或者氩气中，或者在真空下，或者在“还原性气氛”例如氢和/或一氧化碳和/或煤气(即甲烷和氢的混合物)下进行。另外或者可选择地，所述成形浆料的烧制可以在还原剂例如碳(石墨)存在下进行，以清除某些或者所有可能存在的氧气。所述成形的浆料或者涂覆的模子通常在烧制之前被至少部分地干燥，例如在100℃和200℃之间的温度下(例如大约150℃)，但是其可以被烧制而不进行显著的预干燥。

所述制品的烧制通常在烘箱或者熔炉中进行，但是可以使用另外或者可选择的其他加热形式，例如微波或者射频加热。

在本发明的进一步实施方案中，所述成形的过滤材料的烧制在两个阶段中进行。已经发现这种两阶段方法能够生产具有改进的抗压强度的过滤材料。

在本发明的这一实施方案中，包含成形浆料的未烧制过滤器进行两步烧制方案：

1. 将所述过滤器置于容器中，通过该容器通过控制给送的空气和逐渐地加热到340到360℃范围的温度，例如加热速率为60到100℃每小时

2. 停止供风和以大约200℃每小时的速率连续加热直至675到725℃范围的温度，然后在该温度保持另外的50到70分钟时间。

在该两步烧制方法中，所述粘结剂优选是合成沥青，最优选是上述的市售可得RAUXOLIT材料。

因此，例如已经发现，在按照如下所述进行烧制时获得了好的结果。将大量‘绿色’、未烧制过滤器，其包含网状的聚氨酯泡沫，用包含所述耐火粒子和含所述中间相或者产生中间相的粘结剂的浆料浸渍，置于开口筛眼金属托盘上，然后放在容纳大量托盘的金属支架上。所述支架立在浅金属槽上，将金属复盖物降下覆盖所述支架，在底部与所述槽形成密封。同时将石墨喷撒到所述槽中，以与任何可能在所述复盖物和所述槽之间渗漏的空气反应。这样构成过滤器的烧制箱。在以60-100℃每小时之间的温升速率从室温到350℃的烧制循环的初

始部分中，将空气以15升每分钟的速率吹到所述箱中。在所述箱的内部温度达到340-350℃时，停止供风。利用测氧计进行测量显示，在空气吹到所述箱里面期间，内部氧含量在2和6%之间。在停止通风时，氧含量立即下降到零。

- 5 据信，在烧制的第一部分期间，所述箱中的空气与所述粘结剂以这样一种方式反应，即在进行最终烧成时产生较高的碳产率。

在不注入空气的烧制中，使用Hounesfield张力计测定的过滤器抗压强度为平均仅仅300-500牛顿，而伴随空气注入烧制的过滤器具有平均700-800牛顿的抗压强度。在烧制期间，由于挥发性有机化合物的损失，过滤器重量减小。没有空气时，损失是22%，而有空气时
10 损失是18%，表明在烧制期间具有较高的焦炭产率和因此得到较高的强度。

本发明的过滤器可以有利地具有与常规现有技术中用于钢的过滤器（例如由玻璃粘接的氧化锆形成的）相比较低的密度和较低的热质量，和因此所述过滤器在浇铸期间从金属吸取较小热量。因此，钢例如普通碳钢，其通常在不显著高于液相线温度的温度下倾倒，一般不必为了使所述金属通过所述过滤器不冻结而过度加热。因此，例如普通碳钢可以在比通常低得多的温度下倾倒。这提供了经济和环境益处，因为需要使用较少能量。
15

20 生产本发明过滤材料的方法具有以下优点：需要较少的能量消耗，容易使用，需要相对低的压力和低的温度，和如果需要能够生产非常薄的剖面（例如约为0.3mm）。此外，优选的方法是水基的并且处理时间较短。

使用以上公开的用于形成所述多孔过滤器的组合物可以生产其他耐火制品。因此，包含所述耐火粒子和所述定义的粘结剂的组合物可用于生产各种其他耐火产品。这类产品的例子是供料管，用于保持熔融金属的储器，当金属铸件冷却和固化时在型腔内收缩时，用于向型腔提供熔融金属。
25

毫无疑问，应当理解参考本发明特定方面描述的特点（包括材料组合物）适用于本发明各个方面。
30

现在将参考以下实施例进一步描述本发明。

实施例1

使用RAUXOLIT FF 100市售可得的粘结剂制备了如下所述五种耐火填料体系：

- 1. a Rauxolit: 石墨
- 1. b Rauxolit: 氧化铝
- 5 1. c Rauxolit: 氧化铝/石墨(Al_2O_3 : 石墨=3: 1)
- 1. d Rauxolit: 碳化硅
- 1. e Rauxolit: 锆石。

由这些制剂生产大量100 x 100 x 25mm过滤器。耐火粒子的百分数为从55到75%和RAUXOLIT的百分数为从45到25%。烧制温度范围为400
10 到600℃。

然后使用直接冲击测试利用钢水测试这些过滤器，其中将100kg的高质合金钢，通常Cr8M品级，在1600-1610℃温度下从装有29mm管嘴的底部浇铸钢包，沿着700mm铸口倾倒在过滤器面层上，其支撑在两个在树脂砂模具中型芯座中的相反侧上。所述测试提供了根据初始
15 金属冲击的过滤器的机械强度、耐热冲击性、温度下的机械强度、由化学侵蚀性合金得到的耐化学腐蚀性和由高流动性(very fluid)钢得到的耐侵蚀性。

在这一测试中表现最佳的两个配方是，氧化铝/石墨和锆石配方，其RAUXOLIT水平分别为35和25%，于600℃烧制。这些过滤器配方未显示
20 任何裂缝或者侵蚀。

然而，在所述两个配方中，最容易加工的是氧化铝/石墨配方。

实施例2

对于用于液态铝过滤的碳粘接石墨过滤器的制造，使用了大约40%重量的硝酸处理的RAUXOLIT FF 100粘结剂。所述硝酸处理包括将20wt%
25 的浓硝酸加入所述RAUXOLIT FF 100粉末和充分混合1到2小时。然后在烘箱中将所述混合物加热到300到350℃范围的温度大约12到18小时，然后使其冷却。然后用水洗涤所述产品以除去任何硝酸残余物，然后在烘箱中于120℃干燥。然后将得到的块状产品在球磨机中粉碎。

将所述硝酸和热处理的RAUXOLIT FF 100粘结剂与大约60wt%石墨
30 粉混合。通过加入大约40wt%水(基于固体粘合剂和耐火材料的重量)和最高总量为2wt%(基于固体粘合剂和耐火材料的重量)的有机粘结剂、增稠剂和悬浮剂(聚乙烯醇溶液、黄原胶和木素磺酸铵)生产浆料。

该浆料被用来浸渍聚氨酯泡沫板，其尺寸为50mm x 50mm x 15mm。在金属箱中排除空气，以300℃每小时的加热速度，达到600℃时烧制1小时，获得适合于用作过滤器的具有开口多孔结构的产品。这类过滤器被成功地用于在800℃温度下过滤铝，并且给出与常规玻璃粘接的工业陶瓷过滤器(由Foseco以商品名SIVEX FC提供)可比的性能，后者的烧制温度范围为1000到1100℃。

实施例3

对于制造用于铁过滤的碳粘接氧化铝和石墨过滤器，将如在实施例2中制备的大约30%重量的硝酸和热处理的RAUXOLIT FF 100粘结剂与大约50%氧化铝粉和大约20%石墨粉混合。通过加入大约40wt%水(基于固体粘合剂和耐火材料的重量)和最高为2wt%(基于固体粘合剂和耐火材料的重量)的有机粘结剂、增稠剂和悬浮剂(聚乙烯醇溶液、黄原胶和木素磺酸铵)生产浆料。该浆料被用来浸渍聚氨酯泡沫板，其尺寸为75mm x 75mm x 20mm。在金属箱中排除空气，以300℃每小时的加热速率，在达到600℃时烧制1小时，获得适于用作金属过滤器的多孔材料。该过滤器被成功地用于在1,450℃下过滤铁水并且给出与常规玻璃粘接的工业陶瓷过滤器(由Foseco以商品名SEDEX提供)可比的性能，后者通过在1100到1200℃范围的温度下烧制来制造。