

(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

17. September 2015 (17.09.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/136041 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/01 (2006.01) C04B 35/42 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/047 (2006.01) C04B 35/63 (2006.01)
C04B 35/105 (2006.01) C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/055193

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2015 (12.03.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14159478.8 13. März 2014 (13.03.2014) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: FRIEDRICH, Holger; No. 16 Protea Park,
Pioneer Park, Private Bag X6600, 2940 Newcastle (ZA).
BOLL, Matthias; Karbochoem Road, 2940 Newcastle
(ZA). STRASSER, Hans; Grietweg 36, 47495 Rheiningberg
(DE). ORTMANN, Rainer; Gartenweg 17, 50859 Köln
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: REFRACTORY MATERIALS COMPRISING A MIXED CRYSTAL HAVING SPINEL STRUCTURE

(54) Bezeichnung : FEUERFESTE MATERIALIEN ENTHALTEND EINEN MISCHKRISTALL MIT SPINELL-STRUKTUR

(57) Abstract: Refractory materials obtained by heating a mixture Z to at least 250°C, preferably to at least 350°C, characterized in that the mixture Z comprises the following components: * 80% to 97% by weight of a component A, where the percentages by weight are based on the total mass of components A, B and, if present, C in the mixture Z which consists to an extent of at least 80% by weight, preferably to an extent of at least 90% by weight, where the percentages by weight are based on component A, of one or more of the oxides selected from the group consisting of Al₂O₃, Zr O₂, Be O, Mg O, Ti O₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, La₂O₃, Ta₂O₅ and SnO₂, and * 3% to 15% by weight of a component B, where the percentages by weight are based on the total mass of components A, B and, if present, C in the mixture Z, and component B comprises to an extent of at least 80% by weight, preferably to an extent of at least 85% by weight, more preferably to an extent of at least 90% by weight, where the percentages by weight are based on component B, a mixed crystal having spinel structure comprising at least the oxides Fe₂O₃, Al₂O₃, Mg O and Cr₂O₃, where the mixed crystal having spinel structure of component B contains * 30% to 80% by weight, preferably 40% to 68% by weight, of Fe₂O₃, * 10% to 60% by weight, preferably 15% to 43% by weight, of Al₂O₃, * 5% to 55% by weight, preferably 10% to 38% by weight, of MgO and * 5% to 55% by weight, preferably 7% to 35% by weight, of Cr₂O₃, where the percentages by weight are based on the mass of the mixed crystal having spinel structure, and * 0% to 15% by weight of a component C, where the percentages by weight are based on the total mass of components A, B and, if present, C in the mixture Z which consists to an extent of at least 86% by weight, preferably to an extent of at least 92% by weight, where the percentages by weight are based on component C, of carbon.

(57) Zusammenfassung: Feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z auf wenigstens 250 °C, bevorzugt auf wenigstens 350 °C, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z folgende Komponenten enthält: *

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2015/136041 A1



80 bis 97 Gew.-% einer Komponente A, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus einem oder mehreren der Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 und SnO_2 besteht, und * 3 bis 15 Gew.-% einer Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, und die Komponente B zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente B bezogen sind, einen Mischkristall mit Spinell-Struktur enthält, der wenigstens die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 enthält, wobei der Mischkristall mit Spinell-Struktur der Komponente B * 30 bis 80 Gew. %, bevorzugt 40 bis 68 Gew. %, Fe_2O_3 , * 10 bis 60 Gew. %, bevorzugt 15 bis 43 Gew. %, Al_2O_3 , * 5 bis 55 Gew. %, bevorzugt 10 bis 38 Gew. %, MgO und * 5 bis 55 Gew. %, bevorzugt 7 bis 35 Gew. %, Cr_2O_3 , enthält, wobei die Gew.-% bezogen sind auf die Masse des Mischkristalls mit Spinell-Struktur, und * 0 bis 15 Gew.-% einer Komponente C, wobei die Gew.-%-Angaben die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 86 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 92 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente C bezogen sind, Kohlenstoff enthält.

Feuerfeste Materialien enthaltend einen Mischkristall mit Spinell-Struktur

Die vorliegende Erfindung betrifft feuerfeste Materialien, die durch Erhitzen einer Mischung Z, enthaltend einen Mischkristall mit Spinell-Struktur, auf wenigstens 250 °C erhalten werden, sowie die Verwendung dieser feuerfesten Materialien für die Auskleidung von Anlagen für thermische Prozesse sowie von Transportgefäßen, für den Bau von Konstruktionselementen und für die Wärmerückgewinnung und Wärmedämmung.

Feuerfeste Materialien haben zumeist keinen eindeutigen Schmelzpunkt, sondern schmelzen beziehungsweise erweichen innerhalb eines mehr oder weniger engen Temperaturbereiches. Anstelle des Schmelzpunktes wird deshalb ein beim Erweichen feststellbarer Punkt durch die Prüfung des Seger-Kegel-Fallpunktes bestimmt. Aufgrund ihrer Beständigkeit bei hohen Temperaturen werden sie meist als Werkstoffe und Erzeugnisse zur Auskleidung von wärmetechnischen Anlagen der Grundstoffindustrie eingesetzt.

Feuerfeste Materialien können aus hoch schmelzenden Oxiden, Silicaten, Carbiden, Nitriden und anderen Materialien bestehen. Jedoch behalten einige dieser feuerfesten Materialien ihre Feuerfestigkeit nur in reduzierender Atmosphäre, wie beispielsweise metallische Nitride und reiner Kohlenstoff.

Für ihre Anwendung bei hohen Temperaturen ist es besonders wichtig, dass die feuerfesten Materialien neben ihrer Eigenschaft der Feuerfestigkeit als thermisch-mechanische Eigenschaft bevorzugt noch weitere mechanische Eigenschaften aufweisen. Bei ihrer Verwendung, beispielsweise als Auskleidung von Anlagen für thermische Prozesse, müssen die feuerfesten Materialien stabil gegenüber Verschleiß sein, was eine hohe Festigkeit erfordert.

Als mechanische Eigenschaft ist die Festigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen von großer Bedeutung. Die Abriebfestigkeit der feuerfesten Materialien steigt mit steigender Kalt- bzw. Heißdruckfestigkeit und ist ein Maß für die Festigkeit des feuerfesten Materials. Die Kaltdruckfestigkeit ist die Höchstkraft pro Flächeneinheit, die ein feuerfestes Material bei Raumtemperatur aufweist, bevor es bricht. Die Heißdruckfestigkeit gibt an, bei welchem Druck und welcher hohen Temperatur das feuerfeste Material bricht.

Somit ist es generell erstrebenswert, feuerfeste Materialien mit einer hohen Festigkeit zu erhalten.

Eine Erhöhung der Kaltdruckfestigkeit wurde beispielsweise durch Zusatz von SiC zu Keramiken aus Aluminiumoxid-haltigen Gießmassen festgestellt (Zawrah et al., Advances in Applied Ceramics (2005), 104(6), S. 312-317). Dabei konnte durch einen Zusatz von 8 Gew.-% SiC zu der Aluminiumoxid-haltigen Gießmasse nahezu eine Verdoppelung der Kaltdruckfestigkeit der Keramiken festgestellt werden.

Auch der Zusatz von Titandioxid (TiO_2) zu einer Mischung, die aus 90% Magnesit (MgCO_3) und 10% Chromerz (idealisiert: FeCr_2O_4) hergestellt wurde, führte zu einem Anstieg der Kaltdruckfestigkeit der aus dieser Mischung erhaltenen Feuerfeststeine (Kalpakli, Refractories and Industrial Ceramics (2008), 49(4), S. 314-319), wobei die optimale TiO_2 -Zusatzmenge bei 3 Gew.-% lag.

Die Kaltdruckfestigkeit von reinem Korundmaterial ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) konnte durch den Zusatz von Magnesium-Aluminium-Spinellen nicht erhöht werden (Ding et al., Key Engineering Materials (2013), 544, Testing and Evaluation of Inorganic Materials III, S. 316-320). Der Zusatz von 15 Gew.-% und 30 Gew.-% Magnesium-Aluminium-Spinell zu reinem Korundmaterial führte nach deren Erhitzen für 3 Stunden bei 1100 °C und für 3 Stunden bei 1400 °C zu Proben mit geringeren Kaltdruckfestigkeiten als Proben aus reinem Korundmaterial ohne Zusatz der Magnesium-Aluminium-Spinelle.

Chromerzrückstände - im englischen auch als Chromite Ore Processing Residue, COPR, bezeichnet - fallen als Nebenprodukte bei der Gewinnung von Chromchemikalien ausgehend von Chromit, Chromeisenstein, an. Wenn der Chromerzrückstand in seiner ausgelaugten Form und ohne entsprechende zusätzliche Behandlung deponiert wird – wie es früher oftmals der Fall war – können noch über Jahrzehnte hinweg die schwerlöslichen Cr(VI)-Verbindungen langsam herausgelöst werden und somit Cr(VI) in die Umwelt gelangen. Deshalb sind das Grundwasser und das Erdreich um viele Chromerzrückstands-Deponien herum hochgradig mit Cr(VI) belastet. Aber auch wenn das Cr(VI) in dem COPR mittels eines Reduktionsverfahrens in unbedenkliches Cr(III) überführt werden kann, wäre es dennoch von Vorteil, sowohl eine Wiederverwertungsmöglichkeit für das COPR als auch für das reduzierte COPR zu finden, sodass es keiner Deponierung mehr bedarf.

Anwendung haben solche Chromerzrückstände bereits bei der Herstellung von Dachziegeln auf Basis von tonkeramischen Rohstoffen (JP 5992968 A) sowie als Farbstoff (Schwarz- und Braunpigmente) für Keramiken ebenfalls auf Basis tonkeramischer Rohstoffe (JP 58225158 A, JP 62036061 A) gefunden. Hintergrund der Beimischung des Chromerzrückstandes zu den tonkeramischen Rohstoffen, d.h. zu den Rohstoffen auf Basis von Silikaten und Alumosilikaten, in diesen drei Anmeldungen ist die

Herstellung von Ziergegenständen, wobei ästhetische Aspekte sowohl der Dachziegel als auch der schokoladenfarbigen Keramiken im Vordergrund stehen. Bezüglich der Dachziegel wird zwar auch die Frostbeständigkeit als Aufgabe genannt, jedoch zielen diese Beimischungen keinesfalls auf den Erhalt von feuerfesten Materialien ab. Auch Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit werden von diesen hier beschriebenen Materialien nicht verlangt. Die in diesen Anmeldungen verwendeten Tone sintern zudem bereits bei Temperaturen unterhalb von 1500 °C, bei grobkeramischen Ziegeltonen bereits bei unter 1000 °C, sodass diese Erzeugnisse nicht als feuerfeste Materialien anzusehen sind. Die Definition der feuerfesten Materialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung findet sich weiter unten.

DE 692523 A beschreibt das Zumischen von Chromerzrückstand, wie er bei dem alkalischen Aufschluss von Chromerzen anfällt, zu Tonerdesolen für die Herstellung von selbsterhärtenden Mörtel, Stampf-, Flick- und Anstrichmassen. In Tonerdesolen liegt Aluminiumoxid nicht als Feststoff, sondern in feinsten Verteilung im wässrigen Medium vor. Die Tonerdesolen mit dem zugemischten Chromerzrückstand sind selbsthärtend und liefern ohne Erhitzen der Mischung, sondern lediglich durch hydraulisches Abbinden, die gehärteten Massen, die eine Art Zement darstellen. Der Chromerzrückstand muss vor dem Mischen mit den Tonerdesolen erst einer Glühbehandlung und anschließend einer Mahlung unterzogen werden. Da der eingesetzte Chromerzrückstand keiner Reduktion unterzogen wird, bleibt Cr(VI), welches in Chromerzrückständen generell vorhanden ist, auch in den selbsthärtenden Mörtel, Stampf-, Flick- und Anstrichmassen enthalten. Diese zeichnen sich durch eine gute Wärmeleitfähigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit aus, wobei Korrosionsbeständigkeit von den hier beschriebenen Materialien nicht verlangt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, feuerfeste Materialien auf Basis einer speziellen Mischung bereitzustellen, wobei die feuerfesten Materialien vorzugsweise eine hohe Festigkeit aufweisen sollten. Zudem sollten die feuerfesten Materialien vorzugsweise eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. In der speziellen Mischung, aus der die feuerfesten Materialien erhalten werden sollten, sollte des Weiteren SiO₂ nicht die Hauptkomponente darstellen. Die feuerfesten Materialien sollten bevorzugt für den industriellen Einsatz für die Auskleidung von Anlagen für thermische Prozesse (Schmelz-, Brenn- und Wärmebehandlungsanlagen) sowie von Transportgefäßen, für den Bau von Konstruktionselementen wie verschleißfesten, technischen und/ oder mechanischen Bauteilen, für die Wärmerückgewinnung und für die Wärmedämmung geeignet sein.

Überraschenderweise konnte gefunden werden, dass die Lösung der gestellten Aufgabe gelingt durch feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z auf

wenigstens 250 °C, bevorzugt auf wenigstens 350 °C, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z folgende Komponenten enthält:

- 5 • 65 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 97 Gew.-% einer Komponente A, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus einem oder mehreren der Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 und SnO_2 besteht, und
- 10 • 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% einer Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, und die Komponente B zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die
- 15 Komponente B bezogen sind, einen Mischkristall mit Spinell-Struktur enthält, der wenigstens die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 enthält, und
- 20 • 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% einer Komponente C, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 86 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 92 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente C bezogen sind, Kohlenstoff enthält.

„Feuerfeste Materialien“ im Sinne dieser Erfindung sind Materialien, die einen Seger-Kegel-Fallpunkt von mindestens 1500 °C haben (Feuerfestigkeit gemäß DIN 51060 mit Verweis auf DIN EN 993-12 und DIN EN 993-13).

- 25 Die „Mischung Z“ im Rahmen dieser Erfindung enthält die Komponenten A und B und kann gegebenenfalls weitere Komponenten wie beispielsweise Komponente C und/ oder Komponente D enthalten, deren detaillierte Beschreibung weiter unten erfolgt. Die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z enthält bevorzugt insgesamt weniger als 11 Gew.-% SiO_2 , bevorzugt weniger als 5 Gew.-% SiO_2 , wobei die Gew.-%-Angaben auf die
- 30 Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind.

Komponente A

Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien werden erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, die folgende Komponente A enthält:

- 5 • 65 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 97 Gew.-% einer Komponente A, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus einem oder mehreren der Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , La_2O_3 ,
10 Ta_2O_5 und SnO_2 besteht.

Bevorzugt besteht die Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus einem oder mehreren der Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 .

- 15 Besonders bevorzugt besteht die Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus einem oder mehreren der Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 und MgO .

- 20 Die Komponente A kann bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% sonstige Komponenten enthalten, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind. Unter sonstige Komponenten werden insbesondere nicht die Hauptbestandteile der Komponenten B, C und D verstanden, welche weiter unten beschrieben werden. Beispielsweise können sonstige Komponenten andere Metalloxide als die unter Komponente A beschriebenen Metalloxide oder Alkali- oder Erdalkalimetalloxide sein.
25 SiO_2 ist bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% in der Komponente A zugegen, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind.

- 30 Das eine Oxid oder die mehreren Oxide der Komponente A können in beliebigen Teilchengrößen eingesetzt werden. Beispielsweise können das eine Oxid oder die mehreren Oxide der Komponente A mit einer Teilchengröße von 1 bis 6 mm vorliegen oder mit einer Teilchengröße von unter 1 mm. Bevorzugt wird eine Mischung von einem oder mehreren Oxiden der Komponente A mit einer Teilchengröße von 1 bis 6 mm, bevorzugt von 1 bis 4 mm, und von einem oder mehreren Oxiden der Komponente A mit

einer Teilchengröße von unter 1 mm, bevorzugt von unter 0.5 mm, als Komponente A eingesetzt.

5 Besonders bevorzugt enthält die Komponente A eine Mischung A bestehend aus 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Mischung A bezogen sind, von einem oder mehreren Oxiden der Komponente A mit einer Teilchengröße von 1 bis 6 mm, bevorzugt von 1 bis 4 mm, und 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Mischung A bezogen sind, von einem oder mehreren Oxiden der Komponente A mit einer Teilchengröße von unter 1 mm, bevorzugt von unter 0.5 mm.

Al₂O₃

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus Al₂O₃.

15 Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z enthaltend Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus Al₂O₃ besteht, auf bevorzugt wenigstens 800 °C, besonders bevorzugt auf wenigstens 1200 °C, ganz besonders bevorzugt auf wenigstens 1450 °C.

20 Besonders bevorzugt wird eine Mischung A bestehend aus 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Mischung A bezogen sind, Al₂O₃ mit einer Teilchengröße von 1 bis 6 mm, bevorzugt von 1 bis 4 mm, und 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Mischung A bezogen sind, Al₂O₃ mit einer Teilchengröße von unter 1 mm, bevorzugt von unter 0.5 mm, als Komponente A eingesetzt.

25 Die so erhaltenen erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien besitzen eine hervorragende chemische Beständigkeit. Bei Raumtemperatur sind sie durch Säuren und Laugen nahezu unangreifbar. Diese Eigenschaft bleibt auch im Hochtemperaturbereich bei Kontakt mit korrosiven Schmelzen erhalten.

MgO

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO.

5 Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z enthaltend Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, auf wenigstens 800 °C, besonders bevorzugt auf wenigstens 1200 °C, ganz besonders bevorzugt auf wenigstens 1450 °C.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z enthält bevorzugt Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und bevorzugt Komponente C und/ oder Komponente D, die weiter unten näher beschrieben werden.

10 Besonders bevorzugt wird eine Mischung A bestehend aus 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Mischung A bezogen sind, MgO mit einer Teilchengröße von 1 bis 6 mm, bevorzugt von 1 bis 4 mm, und 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Mischung A bezogen sind, MgO mit einer Teilchengröße von unter 1 mm, bevorzugt von unter 0.5 mm, als Komponente A
15 eingesetzt.

Komponente B

Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien werden erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, die folgende Komponente B enthält:

- 20 • 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% einer Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, und die Komponente B zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente B bezogen sind, einen Mischkristall mit Spinell-Struktur enthält,
25 der wenigstens die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 enthält.

Unter „Mischkristall mit Spinell-Struktur“ wird im Sinne dieser Erfindung ein Oxid mit sich dreidimensional wiederholender Anordnung der Oxidionen verstanden, bei dem die Oxidionen eine kubisch-dichteste Packung bilden (Spinell-Anordnung) und die Metallkationen geordnet oder ungeordnet einen Teil der Oktaederlücken und
30 Tetraederlücken besetzen. In dem Mischkristall mit Spinell-Struktur besetzen die Metallkationen bevorzugt ungeordnet einen Teil der Oktaederlücken und Tetraederlücken.

Da der Mischkristall mit Spinell-Struktur ein einheitlicher homogener Festkörper ist, kann bei einer ungeordneten Besetzung eines Teils der Oktaederlücken und Tetraederlücken der Mischkristall mit Spinell-Struktur auch als feste Lösung angesehen werden.

5 In dem Mischkristall mit Spinell-Struktur der vorliegenden Erfindung bilden wenigstens die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 die oben beschriebene Struktur des Mischkristalls mit Spinell-Struktur aus. Die wenigstens in dem Mischkristall mit Spinell-Struktur vorliegenden Metallkationen sind Fe(II) , Fe(III) , Al(III) , Mg(II) und Cr(III) .

Bevorzugt enthält der Mischkristall mit Spinell-Struktur der Komponente B

- 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 68 Gew.-%, Fe_2O_3 ,
- 10 • 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 43 Gew.-%, Al_2O_3 ,
- 5 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 38 Gew.-%, MgO und
- 5 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, Cr_2O_3 ,

wobei die Gew.-% bezogen sind auf die Masse des Mischkristalls mit Spinell-Struktur.

15 Neben dem Mischkristall mit Spinell-Struktur kann Komponente B noch bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-% sonstige Komponenten enthalten. Unter sonstige Komponenten werden insbesondere nicht die Hauptbestandteile der Komponenten A, C und D verstanden. Beispiele für solche sonstigen Komponenten sind CaO , TiO_2 und SiO_2 , wobei SiO_2 bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, in der Komponente B zugegen ist, wobei
20 die Gew.-%-Angaben auf die Komponente B bezogen sind.

Der Mischkristall mit Spinell-Struktur kann auch anhand seines kubischen Gitterparameters charakterisiert werden. Der Mischkristall mit Spinell-Struktur weist bevorzugt einen Gitterparameter von 822 pm bis 835 pm auf. Die Bezeichnung Gitterparameter (englisch lattice parameter) wird im Sinne dieser Erfindung als Synonym
25 für Gitterkonstante benutzt.

Herstellung von Komponente B

Als Komponente B können Chromerzrückstände, die beim oxidativen alkalischen Aufschluss von Chromerzen anfallen, eingesetzt werden. Diese enthalten in der Regel noch Reste von sechswertigem Chrom. Grundsätzlich ist es nicht erfindungswesentlich,
30 ob die Komponente B sechswertiges Chrom enthält oder nicht. Aus diesem Grunde

können die beim oxidativen alkalischen Aufschluss von Chromerzen anfallenden Chromerzrückstände direkt als Komponente B der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z eingesetzt werden.

5 Bevorzugt wird jedoch eine Komponente B mit einem Cr(VI)-Gehalt von weniger als 640 ppb Cr(VI), besonders bevorzugt mit einem Cr(VI)-Gehalt von weniger als 107 ppb Cr(VI), in der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Komponente B der vorliegenden Erfindung nach einem Reduktionsverfahren erhalten. Besonders bevorzugt wird Komponente B der vorliegenden Erfindung nach einem Reduktionsverfahren erhalten, enthaltend die Schritte

- 10 i) Mischen eines oxidischen Feststoffes, enthaltend die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 und enthaltend Cr(VI), bevorzugt bis zu 80000 ppm Cr(VI), besonders bevorzugt bis zu 50000 ppm Cr(VI), mit einer kohlenstoffhaltigen, im Bereich von 20 bis 100 °C flüssigen Verbindung,
- 15 ii) Behandeln der nach i) erhaltenen Mischung unter Schutzatmosphäre in einem indirekt beheizten Reaktor bei einer Temperatur von 700 °C bis 1100 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 800 °C bis 1000 °C,
- 20 iii) Abkühlen des nach ii) erhaltenen Reaktionsproduktes unter Schutzatmosphäre auf wenigstens 300 °C, vorzugsweise auf wenigstens 150 °C.

Bevorzugt ist der oxidische Feststoff aus Schritt i) ein Chromerzrückstand, bevorzugt ein Chromerzrückstand angefallen beim Aufschluss von Chromerzen, beispielsweise von Chromit (Chromeisenstein) mit Natriumcarbonat für die Herstellung von Natriummonochromat als Ausgangsmaterial zur Gewinnung weiterer Chromchemikalien.

25 Bei dem Herstellungsverfahren von Natriummonochromat als Ausgangsmaterial für die Gewinnung weiterer Chromchemikalien kann ein Teil des Natriumcarbonats, das für den oxidativen alkalischen Aufschluss nötig ist, durch Calciumcarbonat CaCO_3 oder Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) oder Calciumoxid CaO (lime) ersetzt werden. Solche Verfahren bezeichnet man - je nach Anteil an zugesetztem Calciumoxid - als High Lime-, No Lime- oder Low Lime-Verfahren.

30

Der Chromerzrückstand kann, je nachdem ob er für den oxidativen alkalischen Aufschluss von Chromerz das High Lime-, No Lime- oder Low Lime-Verfahren, verwendet wurde, in

seiner Zusammensetzung, insbesondere dem CaO-Gehalt, schwanken. Chromerzrückstände aus dem High Lime-Verfahren weisen bis zu 35 Gew.-% CaO auf, solche aus dem No Lime-Verfahren gewöhnlich weniger als 5 Gew.-% CaO, während die aus dem Low Lime-Verfahren von 5 bis 35 Gew.-% CaO liegen.

- 5 Bevorzugt beträgt der CaO-Gehalt des oxidischen Feststoffs aus Schritt i) weniger als 10 Gew.-% CaO, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% CaO.

Bevorzugt werden in Schritt i) oxidische Feststoffe eingesetzt, bei denen mindestens 90 % der Partikel kleiner als 500 µm, besonders bevorzugt kleiner als 300 µm sind. Dies kann – falls erforderlich – durch eine dem Schritt i) vorgeschaltete Siebung und/oder Mahlung erreicht werden.

10

Bevorzugt wird als kohlenstoffhaltige Verbindung in Schritt i) eine Polyhydroxyverbindung, besonders bevorzugt Glycerin oder ein flüssiges Polyethylenglykol, ganz besonders bevorzugt Polyethylenglykol mit einer Molmasse von bis zu 600, eingesetzt.

15

Die thermische Reduktion im Schritt ii) kann in einem kontinuierlich arbeitenden oder diskontinuierlich arbeitenden indirekt beheizten Reaktor erfolgen, wobei kontinuierlich arbeitende indirekt beheizte Reaktoren besonders bevorzugt sind. Ein Beispiel dafür sind gas- oder elektrisch indirekt beheizte Drehrohröfen.

Das nach dem Schritt iii) erhaltene abgekühlte Reaktionsprodukt kann gegebenenfalls noch einer Siebung und/oder Mahlung unterzogen werden.

20

Das nach dem Schritt iii) erhaltene abgekühlte Reaktionsprodukt kann nach dem in WO 2014006196 A1 beschriebenen alkalischen Aufschlussverfahren I aufgearbeitet und der Cr(VI)-Gehalt im alkalischen Extrakt mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt werden. Das nach dem Schritt iii) erhaltene abgekühlte Reaktionsprodukt kann auch gemäß dem in WO 2014006196 A1 beschriebenen modifizierten alkalischen Aufschlussverfahren II

25

aufgearbeitet werden.

Bevorzugt beträgt der Cr(VI)-Gehalt der Komponente B, hergestellt nach dem oben beschriebenen Reduktionsverfahren, weniger als 640 ppb Cr(VI), besonders bevorzugt von weniger als 107 ppb Cr(VI).

30

Der Mischkristall mit Spinell-Struktur der Komponente B kann auch aus den entsprechenden Hydroxiden beziehungsweise Oxyhydraten, beispielsweise FeOOH, AlOOH, CrOOH, Mg(OH)₂, erhalten werden. Aus diesen Hydroxiden beziehungsweise Oxyhydraten muss jedoch zunächst die einheitliche homogene Phase des Mischkristalls

mit Spinell-Struktur hergestellt werden. Eine solche einheitliche homogene Phase des Mischkristalls mit Spinell-Struktur kann aus den entsprechenden Hydroxiden beispielsweise durch eine Festkörperreaktion, beispielsweise durch Zusammenmischen der Hydroxide, gegebenenfalls Pressen, Erhitzen und gegebenenfalls Glühen der Hydroxidmischung erhalten werden.

Komponente C

Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, die neben Komponente A und Komponente B noch folgende Komponente C enthält:

- 10 • 0.5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% einer Komponente C, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 86 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 92 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente C bezogen sind, Kohlenstoff enthält.

- 15 Als Komponente C wird bevorzugt Graphit oder Ruß oder Mischungen davon eingesetzt. Bevorzugt wird Graphit als Komponente C eingesetzt.

Als Ruß der Komponente C werden bevorzugt Thermal- und Furnace-Ruße auf Erdgas- und/ oder -ölbasis eingesetzt.

- 20 Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden dadurch erhalten, dass das Erhitzen einer Mischung Z enthaltend Komponente A und Komponente B und Komponente C unter Luftausschluss durchgeführt wird.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z 80 bis 97 Gew.-% der Komponente A, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C in der Mischung Z bezogen sind, wobei Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und 3 bis 15 Gew.-% der Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C in der Mischung Z bezogen sind, und 0.5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C in der Mischung Z bezogen sind, der Komponente C.

- 30 Eine solche bevorzugte erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z wird bevorzugt unter Luftausschluss erhitzt, wobei das Erhitzen bevorzugt auf wenigstens 350 °C erfolgt.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z enthaltend Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und enthaltend Komponente B und Komponente C, auf
5 wenigstens 800 °C, bevorzugt auf wenigstens 1200 °C, besonders bevorzugt auf wenigstens 1450 °C.

In Komponente C können noch bis zu 14 Gew.-%, bevorzugt bis zu 8 Gew.-%, sonstige Komponenten enthalten sein. Unter sonstige Komponenten werden insbesondere nicht die Hauptbestandteile der Komponenten A, B und D verstanden. Beispiele für solche
10 sonstigen Komponenten sind ölige Komponenten, Pyrolyseprodukte und polyzyklische Aromaten.

Die Bedeutung der Komponente C liegt in der Verschleißverminderung durch Verringern der Infiltrationstiefe sowie in der Bindung der bevorzugten feuerfesten Materialien. Des Weiteren führt die Komponente C zu einer Verbesserung der
15 Temperaturwechselbeständigkeit durch Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und Erniedrigung der Wärmedehnung der bevorzugten feuerfesten Materialien.

Weitere Komponenten

In einer bevorzugten erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z beträgt die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C wenigstens 50 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 65 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 75 Gew.-% der
20 Gesamtmasse der Mischung Z.

In der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z können noch weitere Komponenten wie beispielsweise Wasser zugegen sein.

Sofern Wasser in der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z enthalten ist, ist dieses Wasser bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis 5 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Mischung Z bezogen sind, enthalten.
25

Komponente D

Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, die neben Komponente A und Komponente B und gegebenenfalls Komponente C als weitere Komponente die Komponente D enthält, wobei Komponente D ein oder mehrere Bindemittel ist.
30

Die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z kann bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Mischung Z bezogen sind, der Komponente D enthalten.

5 Bevorzugt wird ein oder mehrere Bindemittel der Komponente D ausgewählt aus der Gruppe der Tone, Tonerdezemente, der anorganischen Phosphate, Alkalisilikate, Ethylsilikate, anorganischen Sulfate, Boroxide, verkokende Bindemittel, bevorzugt Pech oder Kunstharze oder Mischungen davon, Stärke und Ligninsulfonate.

Als verkokende Bindemittel der Komponente D werden bevorzugt Pech oder Kunstharz oder Mischungen davon verwendet.

10 Pech ist ein schmelzbares Gemisch aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die durch fraktionierte Destillation von Rohteer, der bei der Verkokung von Steinkohle anfällt, gewonnen wird.

15 Als Kunstharze der Komponente D können Phenolharze (synthetische Polykondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd) verwendet werden. Es können flüssige Phenolharze, feste Phenolharze oder Mischungen davon verwendet werden. Bevorzugt wird eine Mischung aus flüssigen und festen Phenolharzen als Komponente D verwendet. Besonders bevorzugt wird eine Mischung aus einem flüssigen Phenolharz und einem festen Phenolharz im Verhältnis 1.1 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt 1.5 : 1 bis 2.5 : 1, Gew.-% : Gew.-%, verwendet. Die Pyrolyse der Kunstharze erfolgt im Gegensatz zu Pech im
20 festen Zustand. Die verkokenden Bindemittel bringen zudem Kohlenstoff in die Mischung Z mit ein.

Der Kohlenstoff, der in einer erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z enthalten ist, kann dabei nicht nur durch Komponente C in die Mischung Z eingebracht werden, sondern auch durch Komponente D, beispielsweise durch verkokende Bindemittel der
25 Komponente D.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und Graphit als Komponente C und Phenolharz als Komponente D.

30 **Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z**

Um eine erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z im Sinne der vorliegenden Erfindung zu erhalten, können übliche Vorstufen wie Aufbereitung und Formgebung zum

Erhalt dieser Mischung Z aus den Komponenten A und B und gegebenenfalls weiteren Komponenten wie Komponente C und/ oder Komponente D durchlaufen werden.

Die Aufbereitung kann beispielsweise aus der Zerkleinerung der Rohstoffe durch Brechen oder Mahlen, dem Fraktionieren des Brechgutes durch Sieben oder Sichten und dem
5 Herstellen des formbaren Gemenges nach vorgegebenem Rohstoff- und Körnungskonzept durch homogenes Mischen zumeist mit Wasser und gegebenenfalls einem Bindemittel der Komponente D bestehen.

Die gegebenenfalls aufbereiteten Rohstoffe der Komponenten A und B und gegebenenfalls weiterer Komponenten wie Komponente C und/ oder Komponente D
10 können vor dem Erhitzen in eine bestimmte Form gebracht werden.

Die Wahl des Formgebungsverfahrens richtet sich nach der Verformbarkeit des Gemenges, abhängig von Wassergehalt und Plastizität, den gewünschten Eigenschaften des Fertigerzeugnisses, aber auch nach der Stückzahl und der Komplexität der Form des Erzeugnisses. Beispiele für Formgebungsverfahren sind Strang- beziehungsweise
15 Extrusionsverfahren plastischer Gemenge, hydraulisches Pressen und Schlagpressen von Gemengen mit 2 bis 6% Feuchte mit Pressdrücken von normalerweise 40 bis 120 N/mm², manuelles oder mechanisches Stampfen beziehungsweise Rammen für komplexe Formen oder kleinere Anzahl zu fertigender Teile, isostatisches Pressen für meist feinkörnige hochwertige Produkte mit Pressdrücken von wenigstens 300 N/mm²
20 sowie Schlickergießen für zumeist feinkörnige Komponenten und spezielle Teile, auch für größere Blöcke.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z kann im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein Formkörper sein, sofern sie durch Formgebungsverfahren, bevorzugt durch eines der zuvor beschriebenen Formgebungsverfahren, in eine Form gebracht
25 wurde.

Die Formkörper, die nach einem Pressverfahren als Formgebungsverfahren erhalten werden, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung als Presslinge verstanden.

Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, wobei die Mischung Z als Formkörper
30 eingesetzt wird.

Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien werden erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, wobei die Mischung Z als Pressling eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z, bevorzugt Formkörper, besonders bevorzugt Pressling, wird bevorzugt vor dem Erhitzen getrocknet, bevorzugt auf wenigstens 150 °C, um Trockenrisse oder Fehler nach dem Erhitzen zu vermeiden. Die Trockenzeit kann – je nach Größe und Trocknungsverhalten des Formkörpers – mehrere
5 Tage bis zu Wochen betragen.

Herstellung der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien

Unter „Erhitzen“ wird im Rahmen dieser Erfindung die thermische Behandlung der Mischung Z verstanden. Das Erhitzen kann - abhängig von der gewählten Temperatur und der Menge der zu erhitzenden Mischung Z beziehungsweise der Stückzahl und
10 Größe der als Mischung Z eingesetzten Formkörper - in kontinuierlich arbeitenden Kanalöfen beziehungsweise Tunnelöfen oder auch in diskontinuierlich arbeitenden Kammeröfen erfolgen. Derartige Öfen sind in der Regel öl- oder gasbeheizt.

Das Erhitzen wird in der Regel an Luft durchgeführt. Wenn die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z oxidationsempfindliche Bestandteile, wie beispielsweise
15 Komponente C und/ oder Bindemittel der Komponente D, bevorzugt verkokende Bindemittel der Komponente D, enthält, wird das Erhitzen bevorzugt unter Luftausschluss durchgeführt.

Bevorzugt erfolgt das Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z auf wenigstens 800 °C, besonders bevorzugt auf wenigstens 1200 °C, ganz besonders
20 bevorzugt auf wenigstens 1450 °C.

Die Dauer des Erhitzens beträgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt mehrere Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 4 Stunden.

Nachbehandlung

Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien können nach ihrem Erhalt noch
25 nachbehandelt werden.

Der Gehalt an Kohlenstoff in den erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien kann erhöht werden, indem zunächst erfindungsgemäße feuerfeste Materialien erhalten werden und diese, bevorzugt nach einer Trocknung, erneut mit Komponente C und/ oder verkokenden Bindemitteln der Komponente D gemischt und auf wenigstens 250 °C, bevorzugt auf
30 wenigstens 350 °C, erhitzt werden.

Die Erfindung betrifft demnach bevorzugte feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z und anschließendem Mischen der

erhaltenen feuerfesten Materialien mit Komponente C und/ oder verkokenden Bindemitteln der Komponente D und Erhitzen dieser Mischung auf wenigstens 250 °C, bevorzugt auf wenigstens 350 °C.

5 Durch das Mischen der erhaltenen feuerfesten Materialien mit Komponente C und/ oder verkokenden Bindemitteln der Komponente D, bevorzugt mit Pech als Komponente D, und Erhitzen dieser Mischung auf wenigstens 250 °C, bevorzugt auf wenigstens 350 °C, wird durch Vernetzung ein hochmolekulares und unschmelzbares Resitgitter um die feuerfesten Materialien gebildet.

10 Auch das Mischen, bevorzugt Tränken, von erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien mit Pech der Komponente D unter Vakuum bei Temperaturen von 150 bis 200 °C sei an dieser Stelle als Nachbehandlung erwähnt.

15 Die Erfindung betrifft demnach bevorzugte feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z und anschließendem Mischen der erhaltenen feuerfesten Materialien mit Pech der Komponente D und Erhitzen dieser Mischung auf 150 bis 200 °C unter Vakuum.

20 Außerdem kann die Nachbehandlung der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien auch in einem Schneiden und/ oder Schleifen der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien bestehen. Diese Nachbehandlung kann beispielsweise bei mörtelfreier, das heißt fugenfreier, Verlegung der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien als Steine oder Blöcke erforderlich sein, sofern die Maßgenauigkeit der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien nicht ausreicht. Für die Auskleidung von Anlagen wird häufig die zuvor beschriebene Ausmauerung, bei der die zuvor in Form gegebenen feuerfesten Materialien eingesetzt werden, verwendet.

25 Die Erfindung betrifft demnach bevorzugte feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z und anschließendem Schneiden und/ oder Schleifen der erhaltenen feuerfesten Materialien.

30 Bevorzugte erfindungsgemäße feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z enthaltend Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und enthaltend Komponente C, können bei einer Temperatur von wenigstens 150 °C getrocknet beziehungsweise wärmebehandelt (getempert) werden, um die Festigkeit durch zusätzliche chemische Reaktionen zu erhöhen und/ oder leichtflüchtige Bestandteile oder Hydratwasser auszutreiben.

Die Erfindung betrifft demnach bevorzugte feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, enthaltend Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und enthaltend
5 Komponente C, und anschließend Erhitzen der erhaltenen feuerfesten Materialien bei wenigstens 150 °C.

Des Weiteren können ein oder mehrere Bindemittel der Komponente D den erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien auch in einer Nachbehandlung zugefügt werden, um deren Handhabung in dem jeweiligen Anwendungsgebiet, beispielsweise bei
10 der Auskleidung von Anlagen, zu erleichtern.

Verwendung

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien als Auskleidung von Anlagen für thermische Prozesse (Schmelz-, Brenn- und Wärmebehandlungsanlagen) sowie als Auskleidung von Transportgefäßen, für den Bau
15 von Konstruktionselementen wie verschleißfesten, technischen und/ oder mechanischen Bauteilen, für die Wärmerückgewinnung und für die Wärmedämmung.

Bevorzugt werden für die zuvor beschriebene Verwendung erfindungsgemäße feuerfeste Materialien eingesetzt, die aus der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z erhalten wurden, wobei die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung Z als Formkörper
20 eingesetzt wurde.

Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien, erhalten durch Erhitzen einer erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung Z, enthaltend Komponente A, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht, und enthaltend
25 Komponente C, werden bevorzugt in der Stahlindustrie, besonders als Verschleißfutter in Sauerstoffblaskonvertern, aber auch in Elektrolichtbogenöfen sowie in Stahlgieß- und Nachbehandlungspfannen und Konstruktionselementen verwendet. Bevorzugt werden sie dort, wo eine hohe Heißerosionsfestigkeit verlangt wird, verwendet. Beispiele für solche Anwendungsgebiete sind die Schrottaufschlag- und Zapfenbereiche sowie die Mündung
30 von Konvertern.

Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien sind unabhängig von ihrem späteren Einsatz, d.h. beispielsweise davon, ob sie bei gleichzeitiger mechanischer und korrosiver Belastung bei Dauertemperaturen von über 1300 °C industriell eingesetzt werden, bei tieferen Temperaturen oder bei Raumtemperatur. Zahlreiche Konstruktionselemente wie

verschleißfeste, technische und/ oder mechanische Bauteile, die aus feuerfesten Materialien hergestellt werden, können auch bei deutlich tieferen Temperaturen oder sogar bei Raumtemperatur eingesetzt werden.

Beispiele

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert, ohne dass dadurch eine Einschränkung der Erfindung bewirkt werden soll.

Allgemeine Durchführung

5 1. Herstellung der Komponente B

Als Ausgangsstoff für die Herstellung von Komponente B dient in den nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispielen Chromerzrückstand, wie er aus dem industriellen Herstellungsprozess von Natriummonochromat ausgehend von Chromit (Chromerzstein) über einen oxidativen alkalischen Aufschluss mit Natriumcarbonat (sogenanntes No Lime-Verfahren) anfällt.

Der im Produktionsprozess von Natriummonochromat nach Fest-Flüssig-Separation in Form eines feuchten Filterkuchens angefallene Chromerzrückstand wurde lediglich getrocknet, aber nicht gesiebt oder gemahlen. Die Zusammensetzung des getrockneten Chromerzrückstandes kann der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden. Er wies einen Cr(VI)-Gehalt von 856 ppm auf.

Die Bestimmung des Cr(VI)-Gehaltes erfolgte gemäß dem in WO 2014006196 A1 offenbarten modifizierten alkalischen Aufschlussverfahren I in Kombination mit der dort ebenfalls offenbarten UV/Vis-spektroskopischen Methode zur Ermittlung des Chrom(VI)-Gehaltes.

Tabelle 1

Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Sonstiges
11.3	45.9	13.9	0.02	1.44	21.8	1.05	ca. 4.6

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung von COPR, welches als Ausgangsstoff für die Herstellung des reduzierten COPRs, welches in den erfindungsgemäßen Beispielen als Komponente B eingesetzt wurde, verwendet wurde. Alle Angaben in Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des COPRs.

Der oben beschriebene getrocknete Chromerzrückstand wurde gemäß dem in WO 2014006196 A1 offenbarten Verfahren zur Reduktion von sechswertigem Chrom in oxidischen Feststoffen reduziert. Dazu wurde der getrocknete Chromerzrückstand mit

einer kohlenstoffhaltigen, im Bereich von 20 bis 100 °C flüssigen Verbindung (1.5 Gew.-% Polyethylenglycol, PEG, mit einer Molmasse von 380 bis 420) gemischt, um benetzte Chromerzrückstands-Partikel zu erhalten. Diese Mischung wurde in einen elektrisch indirekt beheizten Drehrohrföfen mit 22.5 kg/h eingetragen. Das Föfenrohr hatte eine Gesamtlänge von 1.5 m, wovon 1.1 m beheizt waren. Der Rohrdurchmesser betrug 0.3 m und der Föfen wurde mit 3 U/min bei 900 °C betrieben. Im Föfen herrschte eine Schutzatmosphäre aus Kohlendioxid. Das erhaltene Produkt wurde unter Kohlendioxid-Atmosphäre auf wenigstens 150 °C abgekühlt.

Nach Abkühlung wurde das schwarze reduzierte Chromerzrückstands-Reaktionsprodukt entnommen, über ein 300 µm-Sieb abgesiebt und ca. 10 g des Feinanteiles gemäß dem in WO 2014006196 A1 beschriebenen alkalischen Aufschlussverfahren I aufgearbeitet und der Cr(VI)-Gehalt im alkalischen Extrakt mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Er lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 640 ppb. Der Cr(VI)-Gehalt lag selbst dann noch unter der Bestimmungsgrenze, wenn das reduzierte Chromerzrückstands-Reaktionsprodukt gemäß dem in WO 2014006196 A1 beschriebenen modifizierten alkalischen Aufschlussverfahren II aufgearbeitet wurde. Der Cr(VI)-Gehalt im reduzierten Chromerzrückstands-Reaktionsprodukt lag also bei unter 107 ppb Cr(VI). Der erhaltene reduzierte Chromerzrückstand enthielt also kein auf diese Weise nachweisbares Cr(VI) mehr.

Der Gitterparameter des reduzierten Chromerzrückstandes wurde an Pulverproben mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt und lag in dem Bereich von 822 pm bis 835 pm.

Dieser Cr(VI)-freie Chromerzrückstand wurde als Komponente B zur Herstellung der erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien in den nachfolgenden Beispielen eingesetzt.

2. Feuerfeste Materialien

2.1 Feuerfeste Materialien mit Al_2O_3 in der Komponente A

Es wurden Mischungen 2 und 3, die erfindungsgemäß einzusetzenden Mischungen Z entsprechen, hergestellt mit Aluminiumoxid als Komponente A und Cr(VI)-freiem Chromerzrückstand als Komponente B, dessen Herstellung weiter oben beschrieben ist. Als Aluminiumoxid diente Sinterkorund T 60 der Firma Almatix GmbH, Deutschland. Das eingesetzte Aluminiumoxid lag als Mischung aus Aluminiumoxid mit einer Teilchengröße von 1 bis 3 mm, in Tabelle 2 als „ Al_2O_3 grob“ bezeichnet, und Aluminiumoxid mit einer Teilchengröße von kleiner als 0.5 mm, in Tabelle 2 als „ Al_2O_3 fein“ bezeichnet, vor. Als Referenz diente eine Mischung 1 aus „ Al_2O_3 grob“ und „ Al_2O_3 fein“ als Komponente A, wobei Mischung 1 keine Komponente B enthielt.

Die Mischungen 1 bis 3 wurden jeweils mit 4 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Mischung, angefeuchtet, jeweils homogen gemischt und unter einem Pressdruck von 100 MPa (=100 N/mm²) in Stahlformen zu zylinderförmigen Presslingen (Durchmesser=Höhe=36 mm) uniaxial verpresst. Nach dem Trocknen bei 110 °C für 24 Stunden wurden die Presslinge bei 1600 °C und bei 1650 °C in Luftatmosphäre erhitzt. Danach erfolgte an den erhaltenen feuerfesten Materialien die Bestimmung der Kaltdruckfestigkeit (KDF) bzw. der Heißdruckfestigkeit bei 1450 °C (HDF₁₄₅₀) an ausgewählten feuerfesten Materialien.

Die Zusammensetzung der untersuchten Mischungen 1 bis 3 und die an den feuerfesten Materialien erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 (Mischungen erhitzt auf 1600 °C) und Tabelle 3 (Mischungen erhitzt auf 1650 °C) angeführt.

Tabelle 2

Mischung	Komponente A		Komponente B	KDF (N/mm ²)
	Al ₂ O ₃ grob (Gew.-%)	Al ₂ O ₃ fein (Gew.-%)	reduziertes COPR (Gew.-%)	
1	55	45	0	22.6
2 (Z)	55	40	5	46.4
3 (Z)	55	35	10	48.4

Tabelle 3

Mischung	Komponente A		Komponente B	KDF (N/mm ²)	HDF ₁₄₅₀ (N/mm ²)
	Al ₂ O ₃ grob (Gew.-%)	Al ₂ O ₃ fein (Gew.-%)	reduziertes COPR (Gew.-%)		
1	55	45	0	17.0	0.7
2 (Z)	55	40	5	33.0	3.8
3 (Z)	55	35	10	28.3	2.0

Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzungen der Mischungen 1 bis 3 mit 0 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Cr(VI)-freiem Chromerzrückstand als Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A und B in der Mischung bezogen sind, und Eigenschaften der feuerfesten Materialien erhalten nach Erhitzen auf 1600 °C.

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung der Mischungen 1 bis 3 mit 0 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Cr(VI)-freiem Chromerzrückstand als Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A und B in der Mischung bezogen sind, und Eigenschaften der feuerfesten Materialien erhalten nach Erhitzen auf 1650 °C.

- 5 Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Kaltdruckfestigkeit sowie hohe Heißdruckfestigkeit aus.

2.2 Feuerfeste Materialien mit MgO in der Komponente A

- Es wurden Mischungen 5 und 6, die erfindungsgemäß einzusetzenden Mischungen Z entsprechen, hergestellt mit Magnesiumoxid als Komponente A und Cr(VI)-freiem Chromerzrückstand als Komponente B, dessen Herstellung weiter oben beschrieben ist, und feinkristallinem Graphit als Komponente C. Als Magnesiumoxid diente Sintermagnesia der Firma NEDMAG, Niederlande. Das eingesetzte Magnesiumoxid lag als Mischung aus Magnesiumoxid mit einer Teilchengröße von 1 bis 2 mm, in Tabelle 3 als „MgO grob“ bezeichnet, und Magnesiumoxid mit einer Teilchengröße von kleiner als 0.1 mm, in Tabelle 3 als „MgO fein“ bezeichnet, vor. Als Referenz diente eine Mischung 4 aus „MgO grob“ und „MgO fein“ als Komponente A und feinkristallinem Graphit als Komponente C, wobei Mischung 4 keine Komponente B enthielt.

- Als Bindemittel der Komponente D diente eine Mischung aus 4 Gew.-% eines flüssigen Phenolharzes und 2 Gew.-% eines festen Phenolharzes, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Mischung bezogen sind. Die jeweils homogen gemischten Versätze wurden unter einem Pressdruck von 100 MPa (=100 N/mm²) in Stahlform zu zylinderförmigen Presslingen (Durchmesser=Höhe=36 mm) uniaxial verpresst. Die Presslinge wurden bei 400 °C unter Luftausschluss 2 Stunden lang getempert.

- Die getemperten Presslinge wurden in einem Graphitbett bei 1500 °C 2 Stunden lang in Luft erhitzt. Dabei war eine Stirnseite der Presslinge der Ofenatmosphäre ausgesetzt.

- Zur Auswertung der Oxidationsbeständigkeit wurde ein Pressling nach dem Erhitzen bei 1500 °C für 2 Stunden der Höhe nach halbiert. Die Schnittfläche wurde ausgewertet und die Fläche des sogenannten Schwarzkerns (SK) bestimmt. Der Schwarzkern ist der unausgebrannte Kohlenstoff. Seine Größe, bezogen auf die gesamte Schnittfläche in % ausgedrückt, dient als Maß für die Oxidationsbeständigkeit.

Die Zusammensetzung der untersuchten Mischungen und die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt. Dabei wurde neben der KDF auch die offene Porosität (OP) sowie die Rohdichte (RD) bestimmt.

Tabelle 4

Mischung	Komponente A		Komponente B	Komponente C	Komponente D	KDF (N/mm ²)	OP (%)	RD (g/cm ³)	SK (%)
	MgO grob (Gew.-%)	MgO fein (Gew.-%)	reduziertes COPR (Gew.-%)	Graphit (Gew.-%)	Phenolharz (Gew.-%)				
4	50	45	0	5	6	5.2	33.6	2.25	76.6
5 (Z)	50	40	5	5	6	6.0	31.4	2.36	85.4
6 (Z)	50	35	10	5	6	6.8	30.9	2.41	80.2

Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung der Mischungen 4 bis 6 mit 0 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Cr(VI)-freiem Chromerzrückstand als Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C in der Mischung bezogen sind und die Gew.-%-Angabe von Komponente D auf die Gesamtmasse der jeweiligen Mischung bezogen ist, und die Eigenschaften der feuerfesten Materialien erhalten nach Erhitzen auf 1500 °C.

Die erfindungsgemäßen feuerfesten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Kaltdruckfestigkeit, eine geringe Porosität, eine hohe Rohdichte aus sowie eine hohe Oxidationsbeständigkeit aus.

Es konnten keine Anzeichen für eine Reoxidation des COPR-Materials gefunden werden, weder in dem entkohnten Bereich (ausgebrannter Graphit) noch im Schwarzkernbereich (intaktes Material) konnten signifikante Mengen Cr(VI) nachgewiesen werden.

Patentansprüche:

1. Feuerfeste Materialien, erhalten durch Erhitzen einer Mischung Z auf wenigstens 250 °C, bevorzugt auf wenigstens 350 °C, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z folgende Komponenten enthält:

- 5
- 80 bis 97 Gew.-% einer Komponente A, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus einem oder mehreren der Oxide ausgewählt aus der
- 10
- Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 und SnO_2 besteht, und
- 3 bis 15 Gew.-% einer Komponente B, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, und die Komponente B zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente B bezogen sind, einen Mischkristall mit Spinell-Struktur enthält, der wenigstens die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 enthält, wobei der Mischkristall mit Spinell-Struktur der Komponente B
- 15
- 30 bis 80 Gew. %, bevorzugt 40 bis 68 Gew. %, Fe_2O_3 ,
 - 10 bis 60 Gew. %, bevorzugt 15 bis 43 Gew. %, Al_2O_3 ,
 - 5 bis 55 Gew. %, bevorzugt 10 bis 38 Gew. %, MgO und
 - 5 bis 55 Gew. %, bevorzugt 7 bis 35 Gew. %, Cr_2O_3 ,
- 20
- enthält, wobei die Gew.-% bezogen sind auf die Masse des Mischkristalls mit Spinell-Struktur, und
- 25
- 0 bis 15 Gew.-% einer Komponente C, wobei die Gew.-%-Angaben die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, die zu wenigstens 86 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 92 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente C bezogen sind, Kohlenstoff enthält.
- 30

2. Feuerfeste Materialien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkristall mit Spinell-Struktur der Komponente B einen Gitterparameter von 822 pm bis 835 pm aufweist.
- 5 3. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B nach einem Reduktionsverfahren erhalten wurde, bevorzugt nach einem Verfahren enthaltend die Schritte
- 10 i) Mischen eines oxidischen Feststoffes, enthaltend die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und Cr_2O_3 und enthaltend Cr(VI) , bevorzugt bis zu 80000 ppm Cr(VI) , besonders bevorzugt bis zu 50000 ppm Cr(VI) , mit einer kohlenstoffhaltigen, im Bereich von 20 bis 100 °C flüssigen Verbindung,
- 15 ii) Behandeln der nach i) erhaltenen Mischung unter Schutzatmosphäre in einem indirekt beheizten Reaktor bei einer Temperatur von 700 °C bis 1100 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 800 °C bis 1000 °C,
- 20 iii) Abkühlen des nach ii) erhaltenen Reaktionsproduktes unter Schutzatmosphäre auf wenigstens 300 °C, vorzugsweise auf wenigstens 150 °C.
4. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B weniger als 640 ppb Cr(VI) , bevorzugt weniger als 107 ppb Cr(VI) enthält.
- 25 5. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C wenigstens 50 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 65 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 75 Gew.% der Gesamtmasse der Mischung Z beträgt.
6. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus Al_2O_3 besteht.
- 30 7. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A zu wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt zu

wenigstens 90 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Komponente A bezogen sind, aus MgO besteht.

- 5 8. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z 0.5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C in der Mischung Z bezogen sind, der Komponente C enthält.
9. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C Graphit oder Ruß oder Mischungen davon, bevorzugt Graphit, eingesetzt wird.
- 10 10. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z als Formkörper eingesetzt wird.
11. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z weniger als 11 Gew.-% SiO₂, bevorzugt weniger als 5 Gew.-% SiO₂, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und, sofern vorhanden, C in der Mischung Z bezogen sind, enthält.
- 15 12. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, wobei die Gew.-% auf die Gesamtmasse der Mischung Z bezogen sind, einer weiteren Komponente D enthält, wobei Komponente D ein oder mehrere Bindemittel ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Tone, Tonerdezemente, der anorganischen Phosphate, Alkalisilikate, Ethylsilikate, anorganischen Sulfate, Boroxide, verkokende Bindemittel, bevorzugt Pech oder Kunstharze oder Mischungen davon, Stärke und Ligninsulfonate.
- 20 13. Feuerfeste Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Z auf wenigstens 800 °C, bevorzugt auf wenigstens 1200 °C, besonders bevorzugt auf wenigstens 1450 °C erhitzt wird.
- 25 14. Verwendung der feuerfesten Materialien gemäß nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für die Auskleidung von Anlagen für thermische Prozesse sowie von Transportgefäßen, für den Bau von Konstruktionselementen wie verschleißfesten, technischen und/ oder mechanischen Bauteilen, für die Wärmerückgewinnung und für die Wärmedämmung.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/055193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C04B35/01	C04B35/04
	C04B35/42	C04B35/48
		C04B35/63
		C04B35/66
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		
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 practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow: "Praxisbuch Feuerfeste Werkstoffe, 5. Auflage", 14 October 2011 (2011-10-14), Vulkan Verlag, Essen (DE), XP002721904, ISBN: 978-3-8027-3161-7 Seiten 85-88; 102-108 und 118-123; the whole document	1-14
Y	JP H03 205347 A (KAWASAKI REFRACTORIES CO LTD) 6 September 1991 (1991-09-06) abstract	1,8-10
	----- -/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 May 2015		01/06/2015
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/EP2015/055193

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LEE Y ET AL: "Minimization of Hexavalent chromium in magnesite-chrome refractory", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, vol. 28, no. 5, 1 October 1997 (1997-10-01), pages 855-859, XP019696689, ISSN: 1543-1916 the whole document -----	1,3,4
Y	G. I. ANTONOV ET AL: "Unfired chemically bonded reinforced magnesite-chromite refractories", REFRACTORIES., vol. 14, no. 3-4, 1 March 1973 (1973-03-01), pages 138-142, XP055126108, US ISSN: 0034-3102, DOI: 10.1007/BF01286420 the whole document -----	1,8-10
Y	GB 1 282 206 A (OESTERR AMERIKAN MAGNESIT [AT]) 19 July 1972 (1972-07-19) the whole document -----	1-14
Y	GB 1 302 567 A (GENERAL REFRATORIES COMPANY) 10 January 1973 (1973-01-10) the whole document -----	1,5-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/055193

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H03205347	A	06-09-1991	NONE	

GB 1282206	A	19-07-1972	AT 290374 B	25-05-1971
			BE 748233 A1	31-08-1970
			DE 2011805 A1	15-10-1970
			ES 377265 A1	16-06-1972
			FR 2039083 A5	08-01-1971
			GB 1282206 A	19-07-1972
			IE 34078 B1	22-01-1975
			IL 34110 A	31-05-1973
			NL 7003444 A	06-10-1970
			SE 376902 B	16-06-1975

GB 1302567	A	10-01-1973	DE 2015566 A1	19-11-1970
			GB 1302567 A	10-01-1973

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C04B35/01 C04B35/42	C04B35/04 C04B35/48
	C04B35/047 C04B35/63	C04B35/105 C04B35/66
ADD.	C04B35/12	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B		
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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow: "Praxisbuch Feuerfeste Werkstoffe, 5. Auflage", 14. Oktober 2011 (2011-10-14), Vulkan Verlag, Essen (DE), XP002721904, ISBN: 978-3-8027-3161-7 Seiten 85-88; 102-108 und 118-123; das ganze Dokument	1-14
Y	JP H03 205347 A (KAWASAKI REFRACTORIES CO LTD) 6. September 1991 (1991-09-06) Zusammenfassung	1,8-10
	----- -/-	
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 18. Mai 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 01/06/2015
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.
Y	LEE Y ET AL: "Minimization of Hexavalent chromium in magnesite-chrome refractory", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, Bd. 28, Nr. 5, 1. Oktober 1997 (1997-10-01), Seiten 855-859, XP019696689, ISSN: 1543-1916 das ganze Dokument -----	1,3,4
Y	G. I. ANTONOV ET AL: "Unfired chemically bonded reinforced magnesite-chromite refractories", REFRACTORIES., Bd. 14, Nr. 3-4, 1. März 1973 (1973-03-01), Seiten 138-142, XP055126108, US ISSN: 0034-3102, DOI: 10.1007/BF01286420 das ganze Dokument -----	1,8-10
Y	GB 1 282 206 A (OESTERR AMERIKAN MAGNESIT [AT]) 19. Juli 1972 (1972-07-19) das ganze Dokument -----	1-14
Y	GB 1 302 567 A (GENERAL REFRACTORIES COMPANY) 10. Januar 1973 (1973-01-10) das ganze Dokument -----	1,5-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/055193

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP H03205347	A	06-09-1991	KEINE		

GB 1282206	A	19-07-1972	AT	290374 B	25-05-1971
			BE	748233 A1	31-08-1970
			DE	2011805 A1	15-10-1970
			ES	377265 A1	16-06-1972
			FR	2039083 A5	08-01-1971
			GB	1282206 A	19-07-1972
			IE	34078 B1	22-01-1975
			IL	34110 A	31-05-1973
			NL	7003444 A	06-10-1970
			SE	376902 B	16-06-1975

GB 1302567	A	10-01-1973	DE	2015566 A1	19-11-1970
			GB	1302567 A	10-01-1973
