

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2020100219, 13.09.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

15.09.2017 DE 10 2017 121 452.6

(43) Дата публикации заявки: 30.06.2021 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.12.2019

(86) Заявка РСТ:

EP 2018/074817 (13.09.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:

WO 2019/053167 (21.03.2019)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спаская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(71) Заявитель(и):

Рефратехник Холдинг ГмбХ (DE)

(72) Автор(ы):

КЛИШАТ Ханс-Юрген (DE),

ПЛУММЕР Роберт (CN),

ВЕЛЛЬМЕР Карстен (DE),

ВИРЗИНГ Хольгер (DE)

(54) Способ получения пористой спеченной магнезии, шихты для получения грубокерамического огнеупорного изделия с зернистым материалом из спеченной магнезии, изделия такого рода, а также способы их получения, футеровки промышленной печи и промышленная печь

(57) Формула изобретения

1. Способ получения зернистого материала из спеченной магнезии, отличающийся тем, что спеченную магнезию получают посредством спекания прессованных изделий, в частности гранул из порошка MgO, предпочтительно, из каустического порошка MgO, и путем последующего механического измельчения прессованных изделий, при этом спекание осуществляют таким образом, что зернистый материал имеет пористость (общей пористостью) согласно DIN EN 993-1:1195-04 и DIN EN 993-18:1999-01 15-38 об.%, предпочтительно, 20-38 об.%.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что спекание осуществляют при максимальной температуре 1100-1600°C, предпочтительно, 1200-1600°C, более предпочтительно, 1200-1550°C, наиболее предпочтительно, 1200-1500°C.
3. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что спекание осуществляют при максимальной температуре ≤1600°C, предпочтительно, ≤1550°C, более предпочтительно, ≤1500°C, наиболее предпочтительно, ≤1400°C.
4. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что спекание осуществляют таким образом, что зернистый материал согласно DIN EN 993-1:1195-04 и DIN EN 993-18:1999-01 имеет объемную плотность 2,20-2,85 г/см³, предпочтительно,

2,20-2,75 г/см³.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что используют прессованные изделия, в частности гранулы с объемной плотностью согласно DIN 66133:1993-06 1,8-2,3 г/см³, предпочтительно, 1,9-2,2 г/см³.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что используют прессованные изделия с пористостью согласно DIN 66133:1993-06 32-52 об.%, предпочтительно, 35-45 об.%.
7. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что используемый порошок MgO, предпочтительно, используемый каустический порошок MgO, имеет не менее 88 мас.%, предпочтительно, не менее 95 мас.%, наиболее предпочтительно, не менее 97 мас.% MgO, определенных посредством рентгенофлуоресцентного анализа согласно DIN 12677:2013-02.

8. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что используемый порошок MgO, предпочтительно, используемый каустический порошок MgO, имеет гранулометрический состав с такими значениями, определенными посредством лазерной гранулометрии согласно DIN ISO 13320:2009: d₉₀ 80-100 мкм и/или d₅₀ 5-15 мкм и/или d₁₀ 1-3 мкм.

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что используют прессованные изделия, которые по отношению к их массе в сухом состоянии, как минимум на 96 мас.%, предпочтительно, на 100 мас.%, состоят из порошка MgO, предпочтительно, из каустического порошка MgO, и/или не содержат магнезитовый порошок.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что зернистый материал из спеченной магнезии получают без применения выгорающих добавок.

11. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что спекание осуществляют таким образом, что зернистый материал из спеченной магнезии имеет средний диаметр пор d₅₀ 0,1-10 мкм, предпочтительно, 2-8 мкм, определенный согласно DIN 66133:1993-06.

12. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что спекание осуществляют таким образом, что зернистый материал из спеченной магнезии имеет прочность при сжатии согласно DIN 13055-2016-11 (10 мм вместо 20 мм) 10-30 МПа, предпочтительно, 11-25 МПа.

13. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что спекание осуществляют таким образом, что зернистый материал из спеченной магнезии имеет такие значения теплопроводности согласно DIN EN 821-2:1997-08:

Теплопроводность		предпочтительно
400 °C [Вт/мК]	3 - 9	4 - 8
800 °C [Вт/мК]	2 - 7	3 - 6
1200 °C [Вт/мК]	2 - 7	3 - 6

14. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что температурный режим спекания отрегулирован таким образом, что зернистый материал проявляет необходимые свойства.

15. Шихта для изготовления грубокерамического, огнеупорного, формованного или неформованного изделия, в частности, изделия для внутренней футеровки или каменной кладки без облицовки промышленной печи, предпочтительно, цементной печной установки, шахтной известеобжигательной печи или вращающейся известеобжигательной печи, печи для обжига магнезита или доломита, нагревательной печи или печи для производства энергии или печи для выплавки стали или печи в цветной

металлургии, содержащая, по меньшей мере, зернистый материал из спеченной магнезии, отличающаяся тем, что зернистый материал из спеченной магнезии изготовлен согласно способу по одному из предыдущих пунктов.

16. Шихта по п. 15, содержащая смесь сухих веществ с такими компонентами, как:

а) по меньшей мере, крупное зерно из спеченной магнезии согласно изобретению с величиной зерен >200 мкм, предпочтительно, в общем количестве спеченной магнезии согласно изобретению 10-90 мас.%, более предпочтительно, 20-80 мас.%,

б) по меньшей мере, порошковое зерно из магнезии, например, из спеченной магнезии согласно изобретению с величиной зерен ≤ 200 мкм, предпочтительно, в количестве 90-10 мас.%, более предпочтительно, 80-20 мас.%,

с) предпочтительно, по меньшей мере, другое зерно из огнеупорного материала, предпочтительно, в общем количестве другого зерна 0,5-40 мас.%, более предпочтительно, 3-30 мас.%,

д) при необходимости, по меньшей мере, одна добавка для огнеупорных материалов, предпочтительно, в общем количестве добавки < 5 мас.%,

е) при необходимости, по меньшей мере, одна добавка для огнеупорных материалов, предпочтительно, в общем количестве < 5 мас.%,

а также в качестве добавки к смеси сухих веществ, по меньшей мере, одно жидкое или твердое связующее вещество для огнеупорных материалов, предпочтительно, в общем количестве 1-9 мас.%, более предпочтительно, 2,5-6 мас.%, из расчета на всю сухую массу смеси сухих веществ.

17. Шихта по п. 15 или 16, отличающаяся тем, что шихта, по меньшей мере, на 90 мас.%, более предпочтительно, на 99 мас.%, наиболее предпочтительно, на 100 мас.%, состоит из связующего вещества и смеси сухих веществ, из расчета на общую массу шихты.

18. Шихта по одному из пп. 15-17, отличающаяся тем, что смесь сухих веществ содержит ≥ 50 мас.%, более предпочтительно, ≥ 60 мас.%, наиболее предпочтительно, ≥ 70 мас.% грубого зерна из спеченной магнезии согласно изобретению.

19. Шихта по одному из пп. 15-18, отличающаяся тем, что грубое зерно из пористой спеченной магнезии имеет максимальную величину зерен ≤ 8 мм, более предпочтительно, ≤ 6 мм, наиболее предпочтительно, ≤ 4 мм.

20. Шихта по одному из пп. 15-19, отличающаяся тем, что гранулометрический состав грубого зерна из спеченной магнезии является постоянным.

21. Шихта по одному из пп. 16-20, отличающаяся тем, что другое зерно состоит из сырья из такой группы: магнезиально-глиноземистая шпинель, боксит, глинозем, герцинит, плеонаст, хромовая руда, плеонастическая шпинель, окись циркония, оливин и/или форстерит.

22. Шихта по одному из пп. 16-21, отличающаяся тем, что другое зерно имеет минимальную величину зерен >0 мм и/или максимальную величину зерен ≤ 8 мм, более предпочтительно, ≤ 6 мм, наиболее предпочтительно, ≤ 4 мм.

23. Шихта по одному из пп. 16-22, отличающаяся тем, что гранулометрический состав другого зерна является постоянным.

24. Шихта по одному из пп. 16-23, отличающаяся тем, что жидкое связующее вещество подразумевает под собой связующее вещество из следующей группы: связующее вещество на основе синтетической смолы горячего отверждения, в частности, фенолформальдегидная смола или меласса или лигносульфонат, или бессерное связующее вещество, в частности, подразумевается связующее вещество на основе декстрозы, органическая кислота, связующее Al_2O_3 , фосфорная кислота, фосфатное связующее, растворимое стекло, тетраэтоксимоносилан, или сульфат, например, сульфат магния или алюминия, или золь-гель-система.

25. Грубокерамическое, огнеупорное, формованное или неформованное изделие, в частности изделие для внутренней футеровки промышленной печи, предпочтительно, цементной печной установки, шахтной известеобжигательной печи или вращающейся известеобжигательной печи, печи для обжига магнезита или доломита, нагревательной печи или печи для производства энергии или печи для выплавки стали или печи в цветной металлургии, при этом изделие содержит, по меньшей мере, зернистый материал из спеченной магнезии, отличающееся тем, что зернистый материал из спеченной магнезии изготовлен согласно способу по одному из пп. 1-14.

26. Грубокерамическое, огнеупорное, формованное или неформованное изделие, в частности изделие для внутренней футеровки промышленной печи, предпочтительно, цементной печной установки, шахтной известеобжигательной печи или вращающейся известеобжигательной печи, нагревательной печи или печи для производства энергии, предпочтительно, изделие по п. 25, отличающееся тем, что изделие изготовлено из шихты по одному из пп. 15-24.

27. Изделие по п. 25 или 26, отличающееся тем, что формованное изделие является неспеченной, в частности, прессованной формованной заготовкой, более предпочтительно, огнеупором.

28. Изделие по п. 25 или 26, отличающееся тем, что формованное изделие является термически обработанной формованной заготовкой, более предпочтительно, огнеупором.

29. Изделие по п. 25 или 26, отличающееся тем, что формованное изделие является обожженной формованной заготовкой, более предпочтительно, огнеупором.

30. Изделие по п. 29, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет теплопроводность в соответствии с методом горячей (параллельной) проволоки согласно DIN 993-15:2005-14 при 300°C 4,0-6,0 Вт/мК, более предпочтительно, 4,5-5,8 Вт/мК, при 700°C 3,0-5,0 Вт/мК, более предпочтительно, 3,0-4,8 Вт/мК, и при 1000°C 2,0-3,5 Вт/мК, более предпочтительно, 2,0-3,2 Вт/мК.

31. Изделие по п. 29 или 30, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет открытую пористость 22-45 об.%, более предпочтительно, 23-35 об.%, определенную согласно DIN 993-1:1995-4.

32. Изделие по одному из пп. 29-31, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет среднее значение распределения по диаметру пор d_{50} , определенное согласно DIN 66133:1993-06, 0,5-10 мкм, предпочтительно, 2-10 мкм.

33. Изделие по одному из пп. 29-32, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет объемную плотность 1,9-2,9 г/см³, в частности, 2,0-2,8 г/см³, определенную согласно DIN 993-1:1995-04.

34. Изделие по одному из пп. 29-33, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет прочность на сжатие в холодном состоянии согласно DIN EN 993-5: 1998-12 30-100 МПа, в частности, 45-90 МПа.

35. Изделие по одному из пп. 29-34, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет прочность на изгиб в холодном состоянии согласно DIN EN 993-6:1995-04 2-18 МПа, в частности, 3-10 МПа.

36. Изделие по одному из пп. 29-35, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет газопроницаемость согласно DIN EN 993-4:1995-04 0,2-8 нПм, в частности, 0,5-6 нПм.

37. Изделие по одному из пп. 29-36, отличающееся тем, что обожженная формованная заготовка имеет термоустойчивость, определенную согласно DIN EN 993-11:2008-03 на воздухе при температуре испытания 1100°C обожженных формованных изделий согласно изобретению, от >20 циклов быстрого охлаждения, в частности, >30 циклов быстрого охлаждения.

38. Способ изготовления огнеупорного формованного изделия по одному из пп. 25-37 из шихты по одному из пп. 15-24, отличающийся такими этапами:

- а) смешивания смеси сухих веществ со связующим веществом и/или водой до получения пластичной массы,
- б) формирования, в частности, прессования массы до получения неспеченной формованной заготовки,
- с) предпочтительно, сушки неспеченной формованной заготовки,
- д) предпочтительно, термической обработки или обжига неспеченной формованной заготовки.

39. Способ по п. 38, отличающийся тем, что формованная заготовка обжигается при температуре 1200-1800°C, предпочтительно, 1400-1700°C.

40. Использование шихты по пп. 15-24 для изготовления изделия по одному из пп. 25-37.

41. Футеровка промышленной печи большого объема, предпочтительно, печи для обжига в цветной металлургии, предпочтительно, цементной печной установки, шахтной известеобжигательной печи или вращающейся известеобжигательной печи, печи для обжига магнезита или доломита, нагревательной печи или печи для производства энергии или печи для выплавки стали или печи в цветной металлургии, отличающаяся тем, что футеровка содержит, по меньшей мере, изделие, изготовленное по одному из пп. 25-37 и/или 38, или 39.

42. Футеровка по п. 41, отличающаяся тем, что футеровка содержит внутреннюю футеровку, которая имеет, по меньшей мере, одно огнеупорное изделие.

43. Футеровка по п. 42, отличающаяся тем, что внутренняя футеровка встроена в одно- или многослойную каменную кладку.

44. Футеровка по одному из пп. 41-43, отличающаяся тем, что футеровка имеет изолирующую каменную кладку без облицовки, которая имеет, по меньшей мере, одно огнеупорное изделие.

45. Промышленная печь большого объема, предпочтительно, печь для обжига в цветной металлургии, предпочтительно, цементная печная установка, шахтная известеобжигательная печь или вращающаяся известеобжигательная печь, печь для обжига магнезита или доломита, нагревательная печь или печь для производства энергии или печь для выплавки стали или печь в цветной металлургии, отличающаяся тем, что промышленная печь имеет футеровку по одному из пп. 41-44.