[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1029735C

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90103302.2

[51]Int.Cl[6]
C04B 35/653

[45]授权公告日 1995年9月13日

[24]颁证日 95.6.25
[21]申请号 90103302.2
[22]申请日 90.6.29
[30]优先权
[32]89.6.30 [33]LU[31]87550
[73]专利权人 格拉沃贝尔公司
地址 比利时布鲁塞尔
[72]发明人 比里·罗宾 里昂-菲利浦·莫泰特
阿列克桑德勒·兹乌考菲思
C04B 35/66
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 段承恩

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 形成多孔耐火材料体的方法及其在此方法中使用的组合物

[57]摘要

一种在一个表面上形成多孔耐火材料体的方法，其特征在于使一种氧化气体与一种粉末混合物一同喷到所说的表面上，所说的粉末混合物包括：耐火材料颗粒；燃料颗粒，所说的燃料与所说的氧化气体发生放热反应形成耐火材料氧化物，并且放出足够的热量以至少熔化所说的耐火材料颗粒的表面，使它们粘结在一起形成所说的耐火材料体；和材料颗粒；该材料颗粒的组成和/或颗粒的选择使得在喷射混合物中混入这种材料会在形成的耐火材料体内形成孔隙，所说的孔隙引入材料可以是例如燃烧可以释放出气体燃烧产物的，也可以是分解出气体分解产物的，或者它本身为空心或多孔的。

权利要求书

1.一种在一个表面上形成多孔耐火材料体的方法，其特征在于使一种氧化气体与一种粉末混合物一同喷到所说的表面上，所说的粉末混合物包括：耐火材料颗粒；燃料颗粒，所说的燃料与所说的氧化气体发生放热反应形成耐火材料氧化物，并且放出足够的热量以至少熔化所说的耐火材料颗粒的表面，使它们粘结在一起形成所说的耐火材料体；和孔隙引入材料颗粒，该材料颗粒包括燃烧放出气体燃烧产生的材料颗粒，所说的气体燃烧产物结合在得到的耐火材料体中，和／或分解时释放出气体的材料颗粒，所释放出的气体结合在得到的耐火材料体中，和／或可结合在得到的耐火材料体中的空心或多孔颗粒，在所说的喷射混合物中结合这种孔隙引入材料颗粒将导致形成的耐火材料体内形成孔隙。

2.如权利要求 1 的方法，其中所说的孔隙引入材料包括碳质材料的颗粒。

3.如权利要求 1 的方法，其中所说的孔隙引入材料包括膨胀性材料的颗粒。

4.如权利要求 3 的方法，其中的膨胀性材料包括水合碱金属硅酸盐，优选的是硅酸钠。

5.如权利要求 1 的方法，其中至少一部分所说的空心或多孔颗粒起着所说的耐火材料颗粒的作用。

6.如权利要求 5 的方法，其中按重计至少大部分耐火材料颗粒为空心或多孔的。

7.如权利要求 5 或 6 的方法，其中所说的空心或多孔耐火材料颗粒包括多孔氧化硅颗粒或蜂窝状氧化铝颗粒。

8.如权利要求 1 的方法，其中混合物包括空心或多孔颗粒，该颗粒由玻璃状材料或形成玻璃的材料组成。

9.如权利要求 8 的方法，其中所说的空心或多孔颗粒包括玻璃微泡。

10.如权利要求 1–6 和 8–9 中的任一方法，其中所说的孔隙引入颗粒的最大粒度小于 2mm，优选的是小于 1mm。

11.如权利要求 10 的方法，其中所说的孔隙引入颗粒的最大粒度小于 600μm。

12.如权利要求 11 的方法，其中所说的孔隙引入颗粒的最大粒度小于 200μm，优选是小于 125μm。

13.如权利要求 1–6 和 8–9 中的任一方法，其中所说的混合物包括至少 10%，优选至少 15%（重量）的所说的孔隙引入颗粒。

14.如权利要求 1 的方法，其中得到的多孔耐火材料体的相对块密度小于 1.5，优选等于或小于 1.3。

15.如权利要求 9 的方法，其中得到的多孔耐火材料体的实际孔隙率不小于 30%。

16.如权利要求 15 的方法，其中得到的多孔耐火材料体的实际孔隙率不小于 45%。

17.如权利要求 16 的方法，其中得到的多孔耐火材料体的表观孔隙率大于 30%，优选为大于 37%，实际孔隙率大于 50%，优选为大于 60%。

18.如权利要求 1 的方法，其中的燃料包括硅、镁、锆和铝中的一种或多种。

19.如权利要求 1 或 18 的方法，其中的燃料颗粒的平均粒度小于 50μm，优选为小于 15μm，最大尺寸小于 100μm，优选为小于 50μm，以及比表面积大于 3000cm／g。

20.一种用于在一个表面上形成多孔耐火材料体的方法的组合物，其特征在于该组合物为一种粉末混合物，该混合物包括耐火材料颗粒；燃料颗粒，所说的燃料颗粒能与所说的氧化气体发生放热反应形成耐火材料氧化物，并且以这样的比值存在，当与氧化气体一同喷射时能放出足够的热量以至少熔化所说的耐火材料颗粒的表面，使它们粘结在一起形成所说的耐火材料体；和孔隙引入材料颗粒，该材料颗粒包括燃烧放出气体燃烧产物的材料颗粒，所说的气体燃烧产物结合在得到的耐火材料体中，和／或分解时释放出气体的材料颗粒，所释放出的气体结合在得到的耐火材料体中，和／或可结合在得到的耐火材料体中的空心或多孔颗粒，在所说的喷射混合物中结合这种孔隙引入材料颗粒将导致形成的耐火材料体内形成孔隙。

21.如权利要求 20 的组合物，其中的孔隙引入材料包括碳质材料的颗粒。

22.如权利要求 20 的组合物，其中的孔隙引入材料包括一种膨胀性材料的颗粒。

23.如权利要求 22 的组合物，其中的膨胀性材料包括水合碱金属的硅酸盐，优选的是硅酸钠。

24.如权利要求 20 的组合物，其中至少一部分所说的空心或多孔颗粒由耐火材料颗粒组成。

25.如权利要求 24 的组合物，其中以重量计至少大部分喷射耐火材料颗粒为空心的或多孔的。

26.如权利要求 24 或 25 的组合物，其中的空心的或多孔的耐火材料颗粒包括多孔氧化硅颗粒或蜂窝状氧化铝颗粒。

27.如权利要求 26 的组合物，其中的混合物包括由玻璃状材料或玻璃形成材料组成的空心或多孔颗粒。

28.如权利要求 27 的组合物，其中所说的空心或多孔颗粒包括玻璃微泡。

29.如权利要求 20-25 和 27-28 中任一项的组合物，其中的孔隙引入材料的最大粒度小于 2mm，优选为小于 1mm。

30.如权利要求 29 的组合物，其中的孔隙引入颗粒的最大粒度小于 600μm。

31.如权利要求 30 的组合物，其中的孔隙引入材料的最大粒度小于 200μm，优选是小于 125μm。

32.如权利要求 20-25 和 27-28 中任一项的组合物，其中的混合物包括至少 10%，优选至少 15%（重量）的孔隙引入颗粒。

33.如权利要求 20 的组合物，其中的燃料包括硅、镁、锆和铝中的一种或多种。

34.如权利要求 20 或 33 的组合物，其中的燃料颗粒的平均粒度小于 50μm，优选小于 15μm，最大尺寸小于 100μm，优选小于 50μm，以及比表面积大于 300cm／g。

本发明涉及一种形成多孔耐火材料体的方法和用于该方法中的组合物。

这种方法适用于在一个表面上形成或维修绝热衬里或覆盖层，所说的表面例如在使用中将暴露于高温下的熔炉和其它结构的耐火材料墙的表面。所说的结构的例子有玻璃熔炉、用石油工业中的裂解炉、炼焦炉和用于冶金上的耐火材料设备。

为了在一个表面，例如耐火材料墙上形成绝热耐火材料体或衬里，常见的作法是用例如砖或小板状的多孔耐火材料衬在该表面上，因此达到绝热的目的。这种操作一般用冷的砖进行，并且意味着通

过砖层可以接近待形成耐火材料体的表面的可能性。因此，这类操作不能在热的部位，例如操作温度下的炉墙上进行。人们会认识到将炉体或其它结构从其操作温度冷却下来以使得这种再砌砖能够进行，并且后续的再加热将会使该炉体承受这种热应力，该热应力将会引起进一步严重的损坏，所以该炉子可能在再砌砖后比再砌砖之前处于更坏的状态下。这种冷却和再加热还会明显地增加进行再砌砖所需的时间，因此修再砌砖是一种十分不令人满意的方法，除非该熔炉确实该大修了。

虽然从理论上来讲，为了节省维修时间可以使用热砌砖技术，但这种方法还会产生一些在实际中不可克服的问题。这就需要远距离的处理设备使所说的砖或小板固定位置并且将它粘合在其位置上。现在还不存在能工作于大的耐火材料结构中的许多部位的这种设备。即使在比较容易接近的部位，热再砌砖也是不令人满意的，因为即使所用的新砖也被预热，耐火材料粘合剂对新砖之间或者新砖与现存的热耐火材料结构之间的粘合都不令人满意。

当然，有许多用于热修耐火材料结构的已知方法。这些最成功的可能就算已知的“陶瓷熔接”。这种陶瓷熔接方法的例子公开于 Glaverbel 的英国专利 GB1，330，894 和 GB2，170，191 中。在该陶瓷熔接法中，在一个表面上形成一种耐火材料体，其方法是在氧气存在下向所说的表面上喷射一种陶瓷熔接粉末，该粉末包括耐火材料颗粒和燃料颗粒的混合物。所说的燃料颗粒的组成和尺寸使得它们与氧气发生放热反应，形成一种耐火材料氧化物，并放出熔化（至少表面地）喷射的耐火材料颗粒以使耐火材料颗粒和燃烧产物粘合成一种耐火材料体所需的热量。适当的燃料的例子有铝和硅。已知严格地讲硅应属于半金属类，但由于硅的行为象某些金属（它能进行高放热氧化反应形成耐火材料氧化物），为了方便起见，这些燃料元素通常指金属元素。一般建议在高浓度氧存在下喷射所说的陶瓷熔接粉末混合物，例如使用商品级的氧作为载气。由此，形成一种粘结的耐火材料体，该耐火材料体可以粘合到被喷射所说颗粒的表面上。这种陶瓷熔接方法中的放热反应区也可以达到非常高的温度，该高温可以烧掉可能存在于目的表面上的任何炉渣和软化或熔化所说的表面。由此在被处理的表面与新形成的耐火材料体之间产生良好的结合。

这种陶瓷熔接法可以用来形成耐火材料体，例如特殊形状的块体．但是最普通的是用于在墙壁上形成衬里或对其进行维修．这种方法特别适用于通过就地形成高质量的压实和粘结的耐火材料熔接体来维修或加固已有的耐火材料结构．当基础耐火材料处于热态经常进行这种操作，以及在某些情况下，甚至可以无需停止设备的操作进行这种维修和加固．一般来说，确实是目的耐火材料表面越热，这种陶瓷熔接法就越有效，并且所形成的熔接体与已存在的耐火材料结构之间的粘合越牢．

这种陶瓷熔接法的许多成功归因于对着目的表面发生了燃料的大部分燃烧．由此，实际上最大的热量可以在加工位置处得到，使得标的耐火材料变软，与熔融的或半熔融耐火材料接触，其中熔融耐火材料是喷射耐火材料本身或者由所说燃料的燃烧得到．结果，喷射到标的表面上的熔融的或半熔融的耐火材料牢固地粘合到该表面上，形成一种致密粘结的耐火材料熔接体．因此，我们可以看出这种方法根本不适于用来形成多孔衬里或维修．

还有一些其它已知的用于产业上的热修方法，例如，已知有火焰喷射法，其中用一种可燃烧的载气（例如混有氧气的煤气）从燃烧喷嘴中喷射耐火材料颗粒流，在燃烧器的出口处形成火焰，该火焰加热传送到标的表面上的耐火材料颗粒．但是，这种方法不能充分地加热所说的耐火材料颗粒使得耐火材料颗粒之间或耐火材料与标的表面之间产生令人满意的粘合．结果，所形成的耐火材料体的耐磨性相当低．

已建议的用于维修热耐火材料结构的其它方法包括湿喷涂和粘结含有粘合剂的熟料．另外，这些方法形成的维修体只是很弱的粘合到现存的结构上，因此，这种沉淀物很易于剥落．

因此，现在工业上面对着这样的问题，即，以保持或赋予良好绝热性质的方式，形成或维修多孔绝热耐火材料衬里或墙壁的问题，其中所说的衬里或墙壁为热的．

本发明的主要目的在于克服上述存在的问题．

根据本发明，提供一种在一个表面上形成多孔耐火材料体的方法，其特征在于使一种氧化气体与一种粉末混合物一同喷到所说的表面上，所说的粉末混合物包括：耐火材料颗粒；燃料颗粒，所说的燃料与所说的氧化气体发生放热反应形成耐火材料

氧化物，并且放出足够的热量以至少熔化所说的耐火材料颗粒的表面，使它们粘结在一起形成所说的耐火材料体；和材料颗粒，该材料颗粒的组成和／或粒度的选择使得在喷射混合物中混入这种材料会在形成的耐火材料体内形成孔隙．

本发明还提供了一种用于上述方法的物质组合物．这种物质组合物的特征在于它是一个粉末混合物，该混合物包括耐火材料颗粒；燃料颗粒，所说的燃料颗粒能与所说的氧化气体发生放热反应形成耐火材料氧化物，并且以这样的比值存在，当与氧化气体一同喷射时能放出足够的热量以至少熔化所说的耐火材料颗粒的表面，使它们粘结在一起形成所说的耐火材料体；和材料颗粒，该材料颗粒的组成和／或粒度的选择使得在喷射混合物中混入这种材料会在形成的耐火材料体内形成孔隙．

这种方法和粉末组合物可用于形成用于维修现存处于热态的绝热耐火材料体的高质量多孔耐火材料体．它们还可以用于在现存的热态耐火材料体上从新形成高质量绝热耐火材料衬里和覆盖层．

可以看出这种方法是使用其中添加了含有孔隙的粒状材料的陶瓷熔接粉末的方法．这种方法和粉末的使用和效果确实令人吃惊．

我们记得上述已知陶瓷熔接法在商业上的成功是基于以下事实，即当从喷枪中向标的表面喷射所用的陶瓷熔接粉末时形成一种致密粘合的耐火材料熔接体，并且这种熔接体牢固地粘合在标的表面上．因此，这种陶瓷熔接剂的最初的偏见是形成一种孔隙率尽可能低的熔接体，以便提高该熔接体的粘合性，以及由此产生良好耐磨性和耐热—化学性．由此向陶瓷熔接粉末中引入能在得到的耐火材料熔接体中产生孔隙的材料是与陶瓷熔接技术中的所有常规作法相反．

已知如果所说的陶瓷熔接反应的温度太低以致于不能很好地控制各种反应参数，就会在得到的沉积层中形成非均匀的无控制的孔隙．但是这种孔隙不必避免地会伴随着得到的耐火材料沉淀层的不充分内粘合、不令人满意的耐磨性和耐腐蚀性以及对所处理的表面的粘合性不佳．任何这种多孔沉积层当炉子操作一段时间后都会脱掉，必须进行再次维修．总之，陶瓷熔接剂将尽全力避免以那种方式操作．因此，这种技术人为形成多孔体本身是出乎人的意料的．

可以使用各种多孔材料．该多孔材料可以是例如可燃烧放出气体燃烧产物、它也可以分解成气体分解产物或者它本身可以是多孔或空心的．另外最令人吃惊的是可以在得到的耐火材料体引入有效程度的孔隙率，由于当放热反应得以很好地控制时，通过该反应放出给定的非常高的温度，可期望的是可能存在的或在热量作用下形成的气体将逸出，而不被吸留在所形成的耐火材料体中并且在得到的耐火材料体中初始形成的任何孔隙由于进一步喷射材料在所说的耐火材料体充分固化之前将发生破裂留不气孔，结果会形成一种或多或少压实的耐火材料体．更令人吃惊的是可以控制在得到的熔接体中形成的孔隙程度，以使得可以可靠地再生产出给定的孔隙度，并且可以得到一种耐火材料体，该耐火材料体为多孔的同时牢固地粘合到接受喷射混合物的表面．

由此本发明的方法和粉末为特别有利的，其原因在于它们可以容易地在给定的表面上就地形成多孔绝热耐火材料体．另外，它们还具有这样一种优点，即可以实现使用传统设备例如，在上述的常规陶瓷熔接方法中所用的设备的简单化．因此本发明还可以在难于接近的位置处形成具有可控制孔隙率的绝热耐火材料体，并且只稍稍或不干扰采用该方法的炉子的操作．

所说的燃料包括至少一种能够通过氧化形成耐火材料氧化物的元素的颗粒．由此可见，可以容易地得到一种与被喷射表面相似的耐火材料体，由于在大多数情况下，所包括的表面为耐火材料墙的表面．例如容易地选择所用混合物中的燃料和耐火材料颗粒以使得到的熔接体包括喷射的耐火材料颗粒和燃料的燃烧产物，并且具有与被喷射的耐火材料表面基本相同的组成．

在本发明的一些优选实施方案中，这种引入孔隙材料包括燃烧产生可结合在得到的耐火材料体中的气体燃烧产物的材料的颗粒．这种材料的使用是非常有利的，因为这些颗粒可以释放出或提供为其体积许多倍的气体，并且可以用非常少量的材料引入大量的气体形成气孔．可以容易地选择颗粒的尺寸和／或组成，使其在燃烧时转变为气体，该气体被捕集在所形成的耐火材料体中或者在其中留下气孔形式的空隙，使所形成的耐火材料体为多孔的和绝热的．

最好，这种引入孔隙材料包括碳质材料的颗粒．特别适用于本发明中的这种材料的例子有石墨和尿素，因为它们可转化为气体，而不会留下损害所形成的绝热耐火材料体质量的残余物．另一种有利的碳质产品为细小颗粒状的碳化硅，它的分解可以产生与所说的耐火材料体相似的产物．还可以利用，例如，酚类树脂的颗粒．在这种情况下，所说的酚类树脂有利的是与氧化镁颗粒混合（例如以20%的比例）以避免所说的树脂的自发的和过早的燃烧．

当利用碳或碳质产品时，当然必须保证所说碳尽可能完全燃烧，以避免碳留在所形成的耐火材料体中．事实上，如果碳留在所形成的耐火材料体中，所说的耐火材料体的导热性将会提高，由此绝热性将会成反比地降低．在使用焦或碳的情况下，必须特别小心地利用这些颗粒，其最大粒径要小于1mm，例如，平均粒径小于 0.5mm，以使其燃烧尽可能完全．在上述所说的碳化硅的情况下，优选使用的是粒径低于 125μm 的颗粒．

在本发明的另一些实施方案中，这种引入孔隙的材料包括一种分解释放出可结合到形成的耐火材料体中的气体的材料的颗粒．这种材料颗粒的使用也具有这样一种优点，即可以得到对于颗粒材料体积大量的气体以结合到所形成的耐火材料熔接体中．在本发明的这些实施方案中，优选的是这种引入孔隙的材料包括膨胀性材料的颗粒．这些颗粒在热量的作用下例如由于放出气体（如水蒸汽）而发生膨胀，在形成的耐火材料体中产生气孔．这特别适于在所形成的耐火材料中产生具有特定尺寸的气孔，由此容易地得到一种多孔绝热材料．事实上，这种气孔的尺寸可以容易地通过控制所喷射颗粒的尺寸来控制．因此这种方法可以用于维修或就地形成用于工业中已知各种目的多孔塞．如可以通过该塞可以使气体吹入熔融钢体中．

有许多不同的可用于本发明的膨胀性材料．特别值得提及的材料包括水合金属盐，特别是碱金属的水合盐．适当的盐的例子为铝酸盐，例如铝酸钠或铝酸钾，铝酸盐，例如铝酸钠或铅酸钾，锡酸盐，例如锡酸钠或钾，矾，例如硫酸铝钠或硫酸铝钾，硼酸盐，例如硼酸钠，和磷酸盐，例如正磷酸钠和正磷酸钾．铝酸盐特别有利于形成铝质或铝硅质耐火材料体．也可以使用珍珠岩，它是一种流纹

岩类的膨胀性岩石.

这种膨胀性材料有利地包括水合碱金属的硅酸盐，优选的是硅酸钠．硅酸钠具有相当廉价的优点.

当使用钠盐时，必须记住钠可以明显地降低所形成的耐火材料的熔点．因此应调节膨胀性材料的比例，以使得形成的耐火材料体的熔点、不太接近所处理的炉墙的最高操作温度．在焦炉的情况下，例如，该温度最好高于 900℃，并且使用小于 20%的钠．通过相图可以基本上预测形成的耐火材料体的熔点.

在本发明的其它优选实施方案中，这种引入孔隙的材料包括空心或多孔颗粒，该颗粒可结合在得到的耐火材料体中．由此可见，可以使气孔引入所说的耐火材料体中，而无任何引入孔隙材料的分解或氧化，所以减少了由于向所用的陶瓷熔接方面加入引入孔隙材料可能干扰所说的陶瓷熔接反应的任何危险．由此这种耐火材料体的形成反应可以被更好地和更容易地控制．例如，可以利用细粉碎的大山岩颗粒，特别是在高温下选择性地预处理的硅华的颗粒，或者蛭石或沸石的颗粒.

但是在这些实施方案中，优选的是至少一些所说的空心或多孔颗粒由所说的喷射耐火材料颗粒组成．由此气孔可以引入由一种耐火材料体的基本组分元素形成的耐火材料体中．这些空心或多孔耐火材料颗粒优选的是具有总孔隙的 50%以上．令人出乎意料的是在至少部分需通过陶瓷熔接的耐火材料颗的表面为熔化状态的条件下，所得到的耐火材料体应为多孔的.

有利地，至少大部分（重量）的喷射耐火材料颗粒为空心或多孔的．由此所说的气孔非常多，并且均匀地分布于所形成的整个耐火材料体中．当采用本发明的这种优选特性时不必加入耐火材料颗粒而要加入这些多孔颗粒.

在本发明的某些这种优选实施方案中，这种空心或多孔耐火材料颗粒包括多孔的硅石颗粒或蜂窝状的氧化铝颗粒．多孔硅石颗粒可例如通过研磨一种硅石绝热多孔耐火材料砖得到小于 2mm 的颗粒来制备．蜂窝状的氧化铝颗粒可以例如通过使氧化铝粉末通过火焰来得到．特别出乎人的意料的是研磨多孔砖的操作可以提供保持足够气孔以形成多孔体的颗粒．由此可以喷射硅石或氧化铝骨架并使其熔接在一起（也许只是局部），以形成一种多孔的高绝热性耐火材料体.

另外，优选的是该混合物包括由玻璃质材料或玻璃形成材料构成的空心或多孔颗粒．这些材料易于以颗粒形式得到，并且与耐火材料相适应．例如可以利用一种可玻璃化的组合物例如在英国专利 GB2，177，082（Glaverbel)中所述和所要求的组合物．还可以利用能在热量作用下膨胀转化为蜂窝状玻璃体的颗粒以及用英国专利 GB1，556，993 中所述的和所要求的方法得到的颗粒.

所说的空心或多孔颗粒有利地包括玻璃微泡．玻璃泡具有非常薄的壁．由此可以引入最大量的气体来形成气泡，对于基础耐火材料来说同时引入最小量的外来材料，还可以更容易地控制引入耐火材料体中的气体数量或在其中形成的气孔比例以及更易在所形成的耐火材料体中得到基本均匀分布的气孔．但是，非常令人吃惊的是在这种高温下向放热反应中引入空心玻璃微泡．事实上，在放热发扬存在下经常产生的高温下玻璃为液体．因此，特别令人吃惊的是该玻璃微泡在最终的耐火材料体中形成气孔，由此构成一种多孔体.

所说的空心玻璃微泡通常由以硅酸钠为基的玻璃形成组合物的颗粒形成，其中的硅酸钠也可以是与某些其它组分如硼酸反应过的．这种颗粒例如可以通过喷雾干燥水溶液得到．使这种颗在造粒炉中玻璃化和造粒．这种玻璃形成组合物含有一种物质，例如，尿素，它在造粒炉中放出气体，而产生蜂窝形成作用．可以制造这种玻璃微泡使其尺寸特别适于混入待喷射到待处理表面上的混合物中．这玻璃微泡可以单一或多一蜂窝的.

根据本发明的这个优选实施方案，其中混合物包括空心玻璃微泡，最好至少一些耐火材料颗粒为多孔颗粒，并且有利地为多孔硅石颗粒或蜂窝状氧化铝颗粒．作为耐火材料的多孔硅石或蜂窝状氧化铝和作为附加气孔产生剂的玻璃泡的特殊结合特别有利于生产一种多孔耐火材料体，该耐火材料体具有非常低的密度和非常高的绝热性.

在本发明的优选实施方案中，这种孔隙引入颗粒的最大粒径小于 2mm，优选的是小于 1mm．如果需要的话，可以使用粒径小于 2mm 的本身为空心或多孔的颗粒以便在所形成的耐火材料熔接体中产生所要求的孔隙．但是，在某些优选实施方案

中，这种孔隙引入颗粒的最大粒度小于 600μm．取决于所要求的孔隙的尺寸和孔隙度，建议使用粒度小于 600μm 的燃烧或分解放出气体的材料，因为这种较小的颗粒度可促进这种颗粒的燃烧或分解反应完全．在其它的优选实施方案中，优选的是这种孔隙引入颗粒的最大粒度小于 200μm，优选的是小于 125μm．这种较小的粒度上限特别适于进一步促进所用的可燃烧的孔隙引入材料的完全燃烧，并且它们还限定了促使大量小气孔形成而产生的气体的量．

所说的混合物优选地包括至少 10%．有利地至少 15%（重量）的这种孔隙引入颗粒．这种比例有利于高孔隙率的耐火材料体的形成，并且由此具有低密度和高绝热性．

有利地，所得到的多孔耐火材料体的相对块密度小于 1.5，优选的是等于或低于 1.3．这种相对块密度值为具有良好绝热性能的耐火材料的特性．

这里方便地定义相对块密度和孔隙率，并且说明用什么方法测量这些性质．这种定义和方法广义上来说是按照国际标准 ISO 5016-1986．

所以所说的块密度为多孔体的干物质质量对其块体积的比值，以 g／cm 来表示，并且数字上等于相对块密度．

多孔耐火材料体的块体积为该块体中的固体物质、开口气孔和闭口气孔的体积之和．

值得注意的是例如可以用来按本发明形成这种多孔耐火材料体的空心或多孔颗粒的块体积和块密度是用不同方法测量的，如下所说明的．

实际密度为多孔体的物质的质量与其实际体积的比值，所说的实际体积为该块体中固体物质的体积．

物体的表现孔隙率为开口气孔的体积对该物质的块体积的比值，而实际孔隙率为开口气孔和闭口气孔的总体积对块体积的比值．

所说的开口气孔为那些在 ISO5017 中规定的试验中被浸没液体渗透的气孔，而闭口气孔为那些没有被渗透的气孔．

称重和测量方法如 ISO5016-1986 中规定的．使用单个试件．在使用本发明的方法形成足够大的多孔熔接体的情况下，应使用尽可能接近 50×100×100mm 的试件以便测量块体积．如果所说的多孔熔接体不够大不能作为这种试件被切割，这种熔

接体应用一个薄的塑料布包紧，并且其块体由排液体量来决定．

有利地，得到的多孔耐火材料体的实际孔隙率不小于 30%，优选的是不小于 45%．特别优选的是得到的耐火材料体的表观孔隙率大于 30%，优选为大于 37%，并且实际孔隙率大于 50%，优选为大于 60%．这种耐火材料体由于其低密度和高孔隙率显示出高绝热性能．由于该耐火材料体是在非常高的温度下形成的，所以可以特别适用于高温下使用．

在本发明的最优选实施方案中，所说的燃料包括硅、镁、锆和铝中的一种或多种．这些元素能被氧化形成耐火材料氧化物，同时释放出足够的热量以使所有常见的耐火材料至少表面熔化．

最好所说的燃料颗粒的平均粒度小于 50μm，优选为是小于 15μm，最大尺寸小于 100μm，优选为小于 50μm，以及比表面积大于 3000cm／g．所以该燃料颗粒易于氧化，可促使在放热反应区内产生高温，因此促使耐火材料颗粒通过至少表面熔化而熔接在一起．小粒度的这种燃料颗粒有助于它们的完全燃烧．因此这种燃料颗粒不会以未氧化状态存在于形成的耐火材料中，这使得更易得到更绝热的耐火材料体，由于这种燃料颗粒一般为相当良好的热导体．

本发明包括用上述方法生产的多孔耐火材料体．

以下通过实施例描述本发明的各种优选实施方案．

实施例 1

在石油化学工业中，必须在不停止作业的条件下维修裂解炉中的已受到相当严重的损坏内绝热墙．该墙由硅-铝绝热砖构成，该砖的组成为：47%SiO_2，38%氧化铝，15%的石灰．该砖的相对块密度为 0.77．这种维修是在墙的损坏的部分上形成一种耐火材料体．

为达到此目的，将氧气与一种混合物一同喷射到该墙壁上，所说的混合物包括耐火材料颗粒、至少一种以放热方式氧化时能形成耐火材料氧化物的元素的细颗粒和空心颗粒．在本发明的这一实施方案中，所说的空心颗粒为硼硅酸盐玻璃微泡，其直径为 25-125μm，其表观密度为 0.19g／cm^3（根据 ASTM 标准 D3101-72 测量的微泡块密度和有效

密度为 0.35g／cm^3（根据 ASTM 标准 D2840-69 测量的）．该绝热墙的温度为 1000-1250℃．在纯氧气流中以 20kg／小时的流量喷射所说的混合物．所说的混合物具有下列组成:

SiO_2（粉碎的，致密的）	67%（重量）
Si	12%
Al	1%
玻璃微泡	20%

所说的硅颗粒的平均粒径为 10μm，比表面积为 5000cm^2／g．所说的铝颗粒为比表面积约为 8000cm^2／g．当将这种混合物喷射到所说的热墙上时，硅和铝的颗粒燃烧，放出足以熔化至少一部耐火硅石颗粒的表面，使它们局部熔接在一起形成多孔耐火熔接体．这些耐火砖石颗粒的直径小于 2mm，其中 1-2mm 之间的颗粒最多 30-40%，小于 100μm 的最多 15%．

在所说的墙的表面上形成的耐火材料体的总孔隙率约为 70%，表观孔隙率（由开口气孔造成的孔隙率部分）约为 38%．该耐火材料体的相对块密度为 1.03．这就意味着所说的玻璃微泡，或在任何情况下它们中所含的玻璃产生了许多均匀分布于形成的耐火材料体中的气孔，并且由此可以成功地控制得到的孔隙率．由于其高孔隙率，所形成的耐火材料体的绝热性能与所处理墙极其相似，由此这种维修保持了该墙的性能．如果这种耐火材料体是在高温下形成的，并且所说耐火材料颗粒之间的接合为均匀熔接，该耐火材料体可承受非常高的温度．后转变（即通过使样品经 1300℃所产生的变形）小于 10%（允许上限为 20%）．这种形成的耐火材料体完全地粘合到所处理的墙上．

作为该实施例的变化形式，改变该混合物中玻璃微泡的比例，用硅石颗粒的比例来补偿量的平衡，并测量所形成的耐火材料体的相对块密度和表观孔隙率，得到下列结果（硅和铝颗粒的比例不变）;

混合物		形成的孔隙材料体	
玻璃微泡	SiO_2	相对块密度	开口孔隙率
15%	72%	1.25	33%
10%	77%	1.36	27%
5%	82%	1.5	22%

这些结果清楚地表明可以控制用本发明方法形成的耐火材料体的孔隙率．

在本实施例的另一种形式中，使用平均粒径为 6μm 的硅燃烧颗粒和 20%的玻璃微泡，得到的耐火材料体的相对块密度为 0.75，开口孔隙率为 46%．

另外，在本实施例的另一形式中，用英国专利 GB2，177，082 中的可玻化材料的颗粒代替所说的玻璃微泡，也得到了一种多孔耐火材料体．

实施例 2

要求在不停止操作的条件下，使炼焦炉的拱顶的一部分内墙的表面绝热．这一操作的目的在于保护位于该墙后的金属结构，不能接近该结构进行直接保护．该墙为常用的耐火材料墙，由大于 94.5%的二氧化硅组成，并且其表观孔隙率小于 22%．所采用的程序与实施例 1 相同，不同的是在本实施例中，所用的颗粒在放热反应条件下至少部分转变为气体．它们为直径为 0～约 500μm 的焦炭颗粒．所处理的耐火材料墙的表面温度为 800-1100℃．在纯氧气流中喷射混合物．该混合物的组成如下:

SiO_2	67%（重量）
Si	12%
Al	1%
焦炭	20%

所用的铝燃料颗粒和粉碎的致密 SiO_2 耐火颗粒具有在实施例 1 中所述的同样特性．所用的硅燃料颗粒的平均直径为 6μm，比表面积为 5000cm^2／g．

在所说的耐火材料墙表面上形成的耐火材料体的表观孔隙率（由开口气孔造成的）约为 44%，相对块密度为 1.17．所用的焦炭颗粒由放热反应释放出来的热量的作用下产生气体燃烧产物，该气体可以产生大量气孔，该气孔均匀分布在形成的耐火材料体中．这些气孔的一些以封闭状态保留在耐火材料体中，其中含有捕集的气体，而大部分的气孔为开口的．因此，用本发明的方法另外利用陶瓷熔接技术的优点可以成功地产生一种可控制的孔隙率．这样形成的耐火材料体牢固地粘合到所处理的墙上，使样品经 1500℃产生的变形小于 0.5%．由于其高孔隙率，所形成的耐火材料体具有非常高的绝热性能．结果，所处理区域内的拱形墙的外部温度被明显地降低，减小了使所说的金属结构达到其金属变形温度的危险．

在本实施例的改变形式中，使用 20% 的 SiC 颗粒代替所用的焦炭颗粒．这些颗粒的直径小于 125μm．得到一种耐火材料体，其表观孔隙率约为 42.5%，其相对块密度为 1.26，样品经 1500℃产生的变形小于 0.2%．

实施例 3

要在不停止设备操作的条件下，在玻璃熔炉内墙表面上形成一种绝热耐火材料体．所说的墙为硅线石制的耐火材料料．所采用的方法与实施例 1 中相同，不同的是在本实施方案中，使用多孔耐火材料颗粒以便在得到的熔接体中引入孔隙．所说的多孔耐火材料颗粒为通过研磨绝热多孔硅石砖得到的多孔硅石颗粒．其绝热砖的相对块密度为 0.95．将这种颗粒粉碎和筛分以便得到粒度范围与实施例 1 中的无孔 SiO_2 颗粒相似的颗粒．这种耐火硅线石墙的处理表面的温度约 800℃．在纯氧气流中喷射下面的混合物，所说的混合物的组成如下:

多孔 SiO_2	87%（重量）
Si	12%
Al	1%

所用的铝和硅燃料颗粒具有实例 2 中所述的相同特性．

在所说墙上形成的耐火材料体的表观孔隙率（由开口气孔造成的）约为 38%，相对块密度为 1.30．因此所说的 siO_2 颗粒重新构成了一种多孔体．这样形成的多孔体牢固地粘合在所处理的墙上，并且经 1300℃时产生的变形小于 0.5%．由于所形成的多孔体的高孔隙率，它具有非常高的绝热性能．在 200℃下其导电率约为 0.5w／m·k．

在本实施例的变化形式中，向所喷射的混合物中加入玻璃微泡．这些颗粒具有实施例 1 中的玻璃微泡相同的特性．所用的混合物具有下列组成:

多孔 SiO_2	77%（重量）
Si	12%
Al	1%
玻璃微泡	10%

所用的铝和硅燃料颗粒具有实施例 1 中所述的同样特性．

得到一种耐火材料体，其表观孔隙率约为 32%，相对块密度为 1.24．发现得到的耐火材料体的致密度稍有降低，因此该物体具有更高的总孔隙率，稍有下降的表观孔隙率，这意味着有更高比

例的气孔为封闭的．这对耐火材料墙的绝热性是有利的．

在本实施例的另一变化形式中，在堇青石和粘土砖的耐火墙上根据本实施例形成多孔耐火材料体，得到了相似的结果．

实施例 4

将粉碎的致密的 SiO_2 颗粒、硅和铝燃料颗粒和膨胀性材料颗粒混合制备一种混合物．将该混合物喷射到 800—1100℃的耐火硅石墙的表面上．在本实施例中，所说的膨胀性材料由于的水合硅酸钠（26%重量的水）组成．将该混合物在纯氧气流中喷射．所说的混合物具有下列组成:

SiO_2	72%（重量）
Si	12%
Al	1%
水合硅酸钠	15%

所说的硅和铝燃料颗粒的平均粒径和比表面积与实施例 1 中所述的相同．所说的膨胀材料的粒度为 150μm 级，并且是用英国专利 GB2，155，852 中所述的在环形运动的支承物上干燥方法得到的．向热的耐火材料墙上喷射这种混合物可以得到一种多孔的和牢固粘合的耐火材料体．所说的膨胀材料在温度作用在得到的耐火材料体中发展成气孔．

在本实施例的变化形式中，通过用铝酸钠代替硅酸钠，以及用氧化硅代替氧化硅在铝质耐火材料墙的表面上形成了相似的多孔耐火材料体．