



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104736221 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201380031484.X

(22)申请日 2013.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104736221 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据
61/676,500 2012.07.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/052051 2013.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/018750 EN 2014.01.30

(73)专利权人 博韦尔公开有限公司
地址 英国诺福克

(72)发明人 鲁道夫·A·奥尔森

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.
B01D 39/20(2006.01)
B01D 71/02(2006.01)
G22B 9/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 101448558 A,2009.06.03,
CN 101448558 A,2009.06.03,
US 4871495 A,1989.10.03,
CN 1700948 A,2005.11.23,
US 2008283465 A1,2008.11.20,
审查员 高秋菊

权利要求书4页 说明书8页

(54)发明名称

强度更高的莫来石基铸铁过滤器

(57)摘要

本发明描述了一种陶瓷泡沫过滤器及制造所述过滤器的方法。所述过滤器包含以下物质的烧结反应产物：35-75wt%的硅铝酸盐；10-30wt%的胶态二氧化硅；0-2wt%的膨润土；以及0-35wt%的熔融二氧化硅；其中，所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属，且在1428℃下于第4分钟测量时具有至少60psi的抗弯强度。

1. 一种用于过滤熔融铁的陶瓷泡沫过滤器,其包含:
以下物质的烧结反应产物:
35-75wt%的硅铝酸盐;
10-30wt%的胶态二氧化硅;
0-2wt%的膨润土;
0-35wt%的熔融二氧化硅;以及
0-10wt%的造孔剂;
其中,所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属。
2. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含按氧化物计为少于0.12wt%的碱金属。
3. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其中碱金属包括钠。
4. 根据权利要求3所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含按 Na_2O 计为少于0.15wt%的钠。
5. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少60psi的抗弯强度。
6. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少70psi的抗弯强度。
7. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含40-75wt%的硅铝酸盐。
8. 根据权利要求7所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含50-70wt%的硅铝酸盐。
9. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含10-23wt%的胶态二氧化硅。
10. 根据权利要求9所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含10-20wt%的胶态二氧化硅。
11. 根据权利要求1所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含0.6-1.5wt%的膨润土。
12. 一种用于过滤熔融铁的陶瓷泡沫过滤器,其包含:
以下物质的烧结反应产物:
35-75wt%的硅铝酸盐;
10-30wt%的胶态二氧化硅;
0-2wt%的膨润土;
0-35wt%的熔融二氧化硅;以及
0-10wt%的造孔剂;
其中,所述陶瓷泡沫过滤器在1428℃下于第4分钟测量时具有至少60psi的抗弯强度。
13. 根据权利要求12所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含按氧化物计为少于0.12wt%的碱金属。
14. 根据权利要求12所述的陶瓷泡沫过滤器,其中碱金属包括钠。
15. 根据权利要求14所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含按 Na_2O 计为少于0.15wt%的钠。
16. 根据权利要求12所述的陶瓷泡沫过滤器,其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少70psi的抗弯强度。
17. 根据权利要求12所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含40-75wt%的硅铝酸盐。
18. 根据权利要求17所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含50-70wt%的硅铝酸盐。
19. 根据权利要求12所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含10-23wt%的胶态二氧化硅。
20. 根据权利要求19所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含10-20wt%的胶态二氧化硅。

21. 根据权利要求19所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含0.6-1.5wt%的膨润土。
22. 一种用于过滤熔融铁的陶瓷泡沫过滤器,其包含:
以下物质的烧结反应产物:
35-75wt%的硅铝酸盐;
10-30wt%的胶态二氧化硅;
0-2wt%的膨润土;以及
0-35wt%的熔融二氧化硅;
其中,所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属,且在1428℃下于第4分钟测量时具有至少60psi的抗弯强度。
23. 根据权利要求22所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含按氧化物计为少于0.12wt%的碱金属。
24. 根据权利要求22所述的陶瓷泡沫过滤器,其中碱金属包括钠。
25. 根据权利要求24所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含按 Na_2O 计为少于0.15wt%的钠。
26. 根据权利要求22所述的陶瓷泡沫过滤器,其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少70psi的抗弯强度。
27. 根据权利要求22所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含40-75wt%的硅铝酸盐。
28. 根据权利要求27所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含50-70wt%的硅铝酸盐。
29. 根据权利要求22所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含10-23wt%的胶态二氧化硅。
30. 根据权利要求29所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含10-20wt%的胶态二氧化硅。
31. 根据权利要求22所述的陶瓷泡沫过滤器,其包含0.6-1.5wt%的膨润土。
32. 一种用于形成用于过滤熔融铁的陶瓷泡沫过滤器的方法,其包括以下步骤:
制备陶瓷前体,其包含:
35-75wt%的硅铝酸盐;
10-30wt%的胶态二氧化硅;
0-2wt%的膨润土;
0-35wt%的熔融二氧化硅;
0-10wt%的造孔剂;以及
其余为溶剂;
使用所述陶瓷前体浸渍有机泡沫;
将经过浸渍的所述有机泡沫加热至足以使所述有机泡沫挥发并将所述陶瓷前体烧结的温度,从而形成所述陶瓷泡沫过滤器;
其中所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属。
33. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含按氧化物计为少于0.12wt%的碱金属。
34. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其中碱金属包括钠。
35. 根据权利要求34所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含按 Na_2O 计为少于0.15wt%的钠。
36. 根据权利要求35所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含按 Na_2O 计为少于0.10wt%的钠。

37. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少60psi的抗弯强度。

38. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少70psi的抗弯强度。

39. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含40-75wt%的硅铝酸盐。

40. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含50-70wt%的硅铝酸盐。

41. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含10-23wt%的胶态二氧化硅。

42. 根据权利要求41所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含10-20wt%的胶态二氧化硅。

43. 根据权利要求32所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含0.6-1.5wt%的膨润土。

44. 一种用于形成用于过滤熔融铁的陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包括以下步骤:

制备陶瓷前体, 其包含:

35-75wt%的硅铝酸盐;

10-30wt%的胶态二氧化硅;

0-2wt%的膨润土;

0-35wt%的熔融二氧化硅;

0-10wt%的造孔剂; 以及

其余为溶剂;

使用所述陶瓷前体浸渍有机泡沫;

将经过浸渍的所述有机泡沫加热至足以使所述有机泡沫挥发并将所述陶瓷前体烧结的温度, 从而形成所述陶瓷泡沫过滤器;

其中, 所述陶瓷泡沫过滤器在1428℃下于第4分钟测量时具有至少60psi的抗弯强度。

45. 根据权利要求44所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含按氧化物计为少于0.12wt%的碱金属。

46. 根据权利要求44所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其中碱金属包括钠。

47. 根据权利要求46所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含按 Na_2O 计为少于0.15wt%的钠。

48. 根据权利要求47所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含按 Na_2O 计为少于0.12wt%的钠。

49. 根据权利要求48所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含按 Na_2O 计为少于0.10wt%的钠。

50. 根据权利要求44所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其在1428℃下于第4分钟测量时具有至少70psi的抗弯强度。

51. 根据权利要求44所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法, 其包含40-75wt%的硅铝酸盐。

52. 根据权利要求51所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含50-70wt%的硅铝酸盐。

53. 根据权利要求44所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含10-23wt%的胶态二氧化硅。

54. 根据权利要求51所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含10-20wt%的胶态二氧化硅。

55. 根据权利要求44所述的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法,其包含0.6-1.5wt%的膨润土。

强度更高的莫来石基铸铁过滤器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2012年7月27日提交的、未决的美国临时专利申请No.61/676,500的优先权,其通过引用的方式并入本文。

[0003] 背景情况

[0004] 本发明涉及改良的铁水过滤器,以及制造改良的铁水过滤器的方法。更具体而言,本发明涉及包含更低碱金属含量的改良过滤器,其缓解了由过滤铁期间出现的瞬态液相(这种瞬态液相在之前并未被察觉到)的形成所引发的问题。在过滤铁期间,许多这样的液相最终会转化成之前并未被察觉到的固态方石英相。

[0005] 过滤熔融铁已被实施了一段时间且是众所周知的。铁的过滤历来是通过将熔融铁流经粗滤器来完成的,由此实现一定程度的过滤。更先进的过滤是使用多孔泡沫莫来石基过滤器来完成的,如美国专利No.7,718,114(其通过引用的方式并入本文)中所描述,其中,弯曲的路径提高了过滤效率。

[0006] 多孔泡沫莫来石基过滤器的一个费解的问题是过滤器断裂或蠕变,由此该过滤器在经受非常苛刻的过滤条件时会发生破裂或变形。熔融铁处于超过1400℃的温度,且通常进行大量浇注。本领域技术人员长期认为该故障是由于温度快速变化、伴随着与过滤器上大量的熔融铁相关的过度压力而导致的机械故障。提升鲁棒性的努力方向集中在提高断裂热模量(MOR),所述断裂热模量被认为代表了浇注期间的动力学。或者,努力方向集中在消除蠕变,所述蠕变被定义为在材料的熔点附近的塑性变形,而且其往往是时间、温度、以及在材料上加载的负荷的函数。

[0007] 通过深入研究,本发明人已识别出在浇注初期形成的瞬态液相以及随后的固态方石英相,而这在本发明之前并未被察觉到。这些瞬态液相据信为过滤器故障的主要原因。由于识别出了这种先前未察觉的故障模式,因此开发了在过滤熔融金属时更具强度且较不易发生故障的莫来石基过滤器。

发明内容

[0008] 本发明的一个目的是提供一种改良的莫来石基多孔过滤器。

[0009] 本发明的另一个目的是提供一种更具鲁棒性的莫来石基多孔过滤器,由此,与现有的莫来石基过滤器相比发生故障的可能性更小。

[0010] 本发明的另一个目的是使得能够创造出一种具有与标准产品相等的强度但密度较低的过滤器,从而在不损失强度的情况下,由更开放的结构实现更高的流速。

[0011] 包含以下物质的烧结反应产物的陶瓷泡沫过滤器提供了这些以及其他将被认识到的优点:

[0012] 35-75wt%的硅铝酸盐;

[0013] 10-30wt%的胶态二氧化硅(colloidal silica);

[0014] 0-2wt%的膨润土(bentonite);

[0015] 0-35wt%的熔融二氧化硅(fused silica);以及

- [0016] 0-10wt%的造孔剂;
- [0017] 其中所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属。
- [0018] 包含以下物质的烧结反应产物的陶瓷泡沫过滤器提供了另一个实施方案:
- [0019] 35-75wt%的硅铝酸盐;
- [0020] 10-30wt%的胶态二氧化硅;
- [0021] 0-2wt%的膨润土;
- [0022] 0-35wt%的熔融二氧化硅;以及
- [0023] 0-10wt%的造孔剂;
- [0024] 其中,当具有75×100×13mm尺寸的所述陶瓷泡沫过滤器被直接插入1428℃的窑中并在第4分钟的停留时间进行测量时,具有至少60psi的抗弯强度。
- [0025] 包含以下物质的烧结反应产物的陶瓷泡沫过滤器提供了再一个实施方案:
- [0026] 35-75wt%的硅铝酸盐;
- [0027] 10-30wt%的胶态二氧化硅;
- [0028] 0-2wt%的膨润土;以及
- [0029] 0-35wt%的熔融二氧化硅;
- [0030] 其中,具有75×100×13mm尺寸的所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属,并且当其被直接插入1428℃的窑中并在第4分钟的停留时间进行测量时,具有至少60psi的抗弯强度。
- [0031] 包括以下步骤的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法提供了又一个实施方案:
- [0032] 制备陶瓷前体,其包含:
- [0033] 35-75wt%的硅铝酸盐;
- [0034] 10-30wt%的胶态二氧化硅;
- [0035] 0-2wt%的膨润土;
- [0036] 0-35wt%的熔融二氧化硅;
- [0037] 0-10wt%的造孔剂;以及
- [0038] 其余为溶剂;
- [0039] 使用所述陶瓷前体浸渍有机泡沫;
- [0040] 将经浸渍的有机泡沫加热至足以使所述有机泡沫挥发并将所述陶瓷前体烧结的温度,从而形成所述陶瓷泡沫过滤器;
- [0041] 其中所述陶瓷泡沫过滤器具有按氧化物计为少于0.15wt%的碱金属。
- [0042] 包括以下步骤的用于形成陶瓷泡沫过滤器的方法提供了另一个实施方案:
- [0043] 制备陶瓷前体,其包含:
- [0044] 35-75wt%的硅铝酸盐;
- [0045] 10-30wt%的胶态二氧化硅;
- [0046] 0-2wt%的膨润土;
- [0047] 0-35wt%的熔融二氧化硅;
- [0048] 0-10wt%的造孔剂;以及
- [0049] 其余为溶剂;
- [0050] 使用所述陶瓷前体浸渍有机泡沫;

[0051] 将经浸渍的有机泡沫加热至足以使所述有机泡沫挥发并将所述陶瓷前体烧结的温度,从而形成所述陶瓷泡沫过滤器;

[0052] 其中,当具有 $75 \times 100 \times 13\text{mm}$ 尺寸的所述陶瓷泡沫过滤器被直接插入 1428°C 的窑中并在第4分钟的停留时间进行测量时,具有至少60psi的抗弯强度。

具体实施方式

[0053] 本发明针对一种莫来石基多孔泡沫过滤器,其在过滤熔融金属时不易发生故障。更具体而言,本发明针对具有这样的化学组成的莫来石基多孔泡沫过滤器:所述化学组成在从环境温度到熔融铁温度的加热循环期间不易形成瞬态液相。通过将所述过滤器体中钨的存在减到最少,由此将瞬态液体减到最少,从而消除了所述莫来石基多孔陶瓷过滤器之前未被察觉的故障模式。

[0054] 虽然不局限于任何理论,但现在已经认识到:在熔融金属的浇注期间会形成瞬态液相。在所述浇注期间该液体最终结晶成固态方石英。瞬态液相的量随着难以测量或控制的加热速率、陶瓷组成、以及其他变量而变化。现有的过滤器鲁棒性或强度的测试是在环境温度或在使用温度下进行的。因此,本领域技术人员无法察觉到瞬态液相的存在,所以,既无动机也无能力将它们的存在减到最少。在过滤器中已观察到轻微水平的方石英,然而这是莫来石中的常见杂质,因而受到忽略。由于认识到几乎瞬时形成的瞬态液相(其最终结晶成为方石英),发明人能够对莫来石基过滤器加以改进,以使得当其经此瞬态阶段发展成方石英结晶时,所述液相的形成减到最少并提高所述过滤器的热机械性能。

[0055] 陶瓷泡沫过滤器通过泡沫复制技术(foam replication technique)来制作,其为用于制造网状陶瓷泡沫(用作熔融金属过滤装置)的常用方法。使用陶瓷浆料对有机泡沫(通常为聚氨酯)进行涂覆,然后进行干燥和烧制。在烧制期间所述有机泡沫挥发,留下这样的陶瓷泡沫结构,该结构为具有中空孔隙的如同外骨骼样的陶瓷泡沫,所述中空孔隙为所述聚氨酯之前存在之处。该结构为支柱的连接体,所述支柱的内部与周围具有多孔性。美国专利Nos. 4,056,833和5,673,902提供了形成陶瓷泡沫的工艺,所述美国专利都通过引用的方式并入本文。

[0056] 所述浆料取决于所选择的应用要求的陶瓷材料。该浆料必须具有足够的性能,以使最终产品可耐受化学侵蚀,并且必须提供具有足够的结构和/或机械强度的陶瓷,以经受浇注时发生的升温。此外,所述浆料应具有相对较高程度的流动性,并且可包含意欲用于过滤器的陶瓷的水性悬浮液。通常,所述浆料含有水。所述浆料中还可采用添加剂,诸如粘合剂和表面活性剂。

[0057] 使用所述陶瓷浆料浸渍柔性的泡沫材料,以使得纤维样网状物被浆料覆盖,并且孔隙被浆料填充。通常情况下,优选地将泡沫反复地浸入浆料中,并在多次浸入之间压缩所述泡沫,以确保所述泡沫被完全浸透。

[0058] 优选地压缩经浸渍的泡沫以排出所述浆料的25%至75%,同时使得所述泡沫中的所述纤维样网状部分被浆料覆盖。在连续操作中,可将所述经浸渍的泡沫通过预设的辊,以按需将浆料从所述泡沫中排出,并留下所期望的浸入泡沫中的浆料量。这可手动地通过简单地将所述柔性泡沫材料挤压至所期望的程度来完成。在此阶段,所述泡沫仍是柔性的,并且可以形成为适用于特定过滤任务的多种结构,即,可形成弧形板、中空圆柱体等。有必要

通过常规手段来将所形成的泡沫保持原位,直至聚合物基质被分解,或者优选地直至烧结成陶瓷。然后通过空气干燥或加速干燥,在从35℃至700℃的温度下,将所述经浸渍的泡沫干燥2分钟至6小时。干燥后,将该材料在升高的温度下加热,以使陶瓷颗粒结合,组成纤维样网状物。优选对被干燥的经浸渍材料进行两个阶段的加热,其中第一阶段为加热至从350℃至700℃的温度,并在此温度范围内保持2分钟至6小时,以烧除或挥发掉柔性泡沫网。显然,此步骤视需要可作为干燥循环的一部分。第二阶段为加热至从900℃至1700℃的温度,并在此温度范围内保持2分钟到10小时,以使所述陶瓷结合。所生成的产物为具有开孔结构的熔融陶瓷泡沫,其以由陶瓷网包围的多个相互连接的孔隙为特征。所述陶瓷泡沫可基于特定的熔融金属过滤工艺所需要的结构而具有任意期望的结构。

[0059] 用于形成本发明的过滤器的方法包括形成陶瓷前体的浆料。出于本发明的目的,陶瓷前体包括特定比例的耐火硅铝酸盐、胶态二氧化硅、热解或熔融二氧化硅和改性膨润土。所述浆料可包含表面活性剂,以使水相的表面张力降低至80mN/m以下,从而提高润湿性能。

[0060] 本文所用的术语“耐火硅铝酸盐”指主要包含莫来石并具有至少为20的示温熔锥当量(PCE)的耐火原材料。在耐火材料文献中这类原材料也以如下同义词来称呼:煅烧的耐火黏土、煅烧的集料、耐火焙砂(calcine)、莫来石焙砂、耐火集料、煅烧的蓝晶石、电熔莫来石和耐火黏土(chamotte)。

[0061] 本发明所述的陶瓷前体包含:约35-75wt%的耐火硅铝酸盐,约10-30wt%的胶态二氧化硅,约0-2wt%的膨润土或改性膨润土(其添加有聚合的流变改性剂),约0-35wt%的热解或熔融二氧化硅,以及大约0-10wt%的造孔剂,其余为溶剂(优选为水,且以足够的量存在以使得所述组合物可流入泡沫)。所述陶瓷前体包含以氧化物计不多于0.15wt%的碱金属。更优选地,所述陶瓷前体包含以Na₂O计低于0.12wt%的钠。再更优选地,所述陶瓷前体包含以Na₂O计低于0.10wt%的钠。随着认识到难以去除所有的钠,优选地使钠含量在实践中达到尽可能的低。特别优选以约5-8wt%的水作为溶剂。更优选地,所述陶瓷组合物包含40-75wt%、最优选50-70wt%的耐火硅铝酸盐。耐火硅铝酸盐低于约40wt%时,FeO可能不会充分地润湿过滤器的内表面而使其不能从存留处被芯吸到间隙中。使用少于50wt%的耐火硅铝酸盐制造的过滤器在应用中也可能对热冲击(thermal shock)较为敏感。耐火硅铝酸盐高于约60wt%时,过滤器的强度受到损害。更优选地,所述陶瓷前体含有10-23wt%的胶态二氧化硅。更优选地,所述陶瓷前体含有约0.6-1.5wt%的膨润土或改性膨润土,最优选含有约0.8wt%的膨润土或改性膨润土。更优选地,所述陶瓷前体含有约5-20wt%的热解二氧化硅。在本发明中,热解二氧化硅和熔融二氧化硅可以按任意比例互换使用,直至达到本文所提出的热解或熔融二氧化硅的总量。

[0062] 可使用pH稳定的二氧化硅作为胶态二氧化硅,且pH稳定的二氧化硅是优选的组分。出于本发明的目的,铵稳定的二氧化硅是特别优选的前体组分,因为这可以将添加至浆料的钠的量减到最少。

[0063] 所制成的过滤器的密度优选为理论密度的至少8wt%至不高于理论密度的18wt%。高于理论密度的18wt%时,过滤速率过慢以至低效。低于理论密度的8wt%时,所述过滤器的强度不足以用于过滤熔融铁。现有技术的莫来石基过滤器的目标密度经实验方法研究为约0.422g/cc,或为陶瓷的理论密度(其为2.7g/cc)的15.4%。传统的过滤器需要更

高的密度来确保有足够的材料存在于支柱中,以对抗先前未察觉的瞬态液相的形成以及由此生成的方石英相。通过将这种先前未察觉的故障模式降到最低,可以制作较低密度的过滤器,同时其仍具有足够的强度。

[0064] 大多数耐火硅铝酸盐材料是天然生成的。例如,莫来石具有 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的标称组成。在实际情况下,耐火硅铝酸盐通常包含约45wt%至80wt%的 Al_2O_3 和约20wt%至约50wt%的 SiO_2 。天然就有的杂质是存在的,本领域技术人员能够了解,完全除去这些杂质的成本过高。在实际情况下,耐火莫来石具有约1.5-3wt%的 TiO_2 ,不多于约1.5wt%的 Fe_2O_3 ,不多于约0.06wt%的 CaO ,不多于约0.8wt%的 MgO ,不多于约0.07-0.09wt%的 Na_2O ,不多于约0.04-0.09wt%的 K_2O ,以及不多于约0.12wt%的 P_2O_5 。出于本发明的目的,优选地将耐火硅铝酸盐进行改性以使其具有较低水平的碱金属,特别优选具有较少的钠。

[0065] 在一个可供替代的实施方案中,可使其内部包含球形空隙的陶瓷前体形成所需形状的多孔质陶瓷,并进行烧制,如在美国专利No. 6,773,825中所描述的那样,在此通过引用的方式将该美国专利并入本文。

[0066] 将陶瓷或金属颗粒和作为造孔剂的柔韧有机球体的混合物制备成液体、或混悬液,并使该混合物形成定型制品。对所述定型制品进行干燥和烧制,以通过烧结使颗粒结合。使所述有机球体和其他有机添加剂挥发。所述球体优选为低密度的,更优选为中空的可。通过选择合适的聚合物球体来预选孔隙的尺寸。此外,通过所添加的聚合物球体的数量可容易地控制孔隙率。最优选的是,每个聚合物球体分别与至少两个其他球体接触,以使得最终得到的过滤器中创建有空隙网络。

[0067] 向陶瓷前体的混悬液中添加柔韧的有机中空球体,使该有机中空球体同时悬浮在溶剂中作为造孔剂。然后将所述陶瓷前体掺入泡沫(如本文以下描述),并进行干燥以除去所述溶剂。当对陶瓷前体进行烧制以形成陶瓷时,所述球体挥发,形成遍布过滤器网格均匀分布的孔隙。使用此方法,可以实现一系列的孔隙率,但是,为了应用于过滤熔融铁,优选地使孔隙率不超过陶瓷体积的60%,这是因为更高水平的孔隙率使得强度不足。通过所使用的聚合物球体的数量和尺寸可容易地控制孔隙率和孔尺寸。烧制后,所述空隙具有与所包括的球体基本相同的形状和尺寸。最优选的是,利用具有20-150微米、更优选20-80微米的平均直径的球体。最优选80微米的球体。可使用其他的有机造孔剂,包括面粉、纤维素、淀粉及其类似物。最优选中空的有机球体,因为这样可实现低的有机物用量:孔体积,且烧制后剩余有机残留物的水平最低。这些中空小珠通常以按重量计为90%水和10%球体的混合物来添加。最优选的是,使所述浆料含有至多约10wt%的基于80微米的中空球体的造孔剂混合物。

[0068] 将材料成形或切割成一定尺寸。可在材料为陶瓷生坯或烧结陶瓷时切割成一定尺寸。

[0069] 实施例

[0070] 按照美国专利No. 7,718,114,使用行业标准钠稳定的胶态二氧化硅(其具有约30wt%的 SiO_2 ,0.55wt%的 Na_2O ,以及8nm的平均颗粒尺寸)来制备标准的莫来石过滤器(对照)。代表性的钠稳定的胶态二氧化硅为由Eka Chemicals公司提供的Bindzil 830或来自Nyacol公司的NexSil 8。将该材料通过辊式炉膛在约22分钟内进行烧制,标准加热区温度为约1250℃,在该加热区内的标准停留时间为约8分钟。除使用胶态二氧化硅外,以同样的

方式制备本发明实施例 (Inv.)，所述胶态二氧化硅为可从Nyacol公司获得的、具有低于0.05wt%的Na₂O的铵稳定胶态二氧化硅 (NexSil 20NH₄)。使用标准生产运行速率 (标准)、慢速运行速率 (慢，为所述标准运行速率的75%) 对过滤器进行烧制。烧制温度采用标准温度1250℃ (标准)，或采用较高温度1280℃ (高)。采用三点弯曲，测试各个莫来石过滤器在代表熔融铁温度的1428℃下的强度作为时间的函数。将过滤器直接插入设定为1428℃的窑中，并且用时间指示从所述过滤器暴露至其破裂之前的停留时间。如表1所示，密度并没有明显的变化。抗弯强度 (psi) 汇于表2。

[0071] 表1:

[0072]

浆料	速度	温度	18Sec. 密度	1Min. 密度	4Min. 密度
对照	标准	标准	16.0	16.1	16.2
对照	慢	标准	16.6	16.4	16.6
对照	标准	高	16.2	16.3	16.3
Inv.	标准	标准	16.3	16.5	16.4
Inv.	慢	标准	16.7	16.5	16.3
Inv.	标准	高	16.9	16.6	16.9

[0073] 表2:

[0074]

浆料	速度	温度	18Sec. 抗弯强度	1Min. 抗弯强度	4Min. 抗弯强度
对照	标准	标准	111.0	51.2	57.0
对照	慢	标准	113.7	56.0	55.6
对照	标准	高	94.9	62.4	53.8
Inv.	标准	标准	115.9	53.1	77.5
Inv.	慢	标准	101.7	66.6	75.4
Inv.	标准	高	124.6	85.9	83.5

[0075] 该结果说明：作为时间的函数，过滤器的强度有显著提升。尽管在实际浇注熔融金属期间不易测量到瞬时效果，但本结果以合适的方式模拟了反应性，从而说明本发明样品的抗弯强度相对于18秒时的测量值，并没有像对照样品那样下降那么多。在各个条件下，本发明样品都保持较高水平的抗弯强度，当在1428℃的温度下在第4分钟测量时展现出至少60psi的抗弯强度，更优选至少70psi。对照样品在合理的密度水平下是无法实现这一水平的抗弯强度的。

[0076] 尽管不受理论限制，但是据信，通过达到更高的温度，过滤器在用于过滤熔融金属之前有更多液相被转化为方石英。当减少钠时可获得提升的性能。提高烧制温度时可观察到类似的结果。

[0077] 使用Panalytical Model 2400PW X-射线荧光 (XRF) 光谱仪来测定标准品和本发明的莫来石过滤器样品的钠含量 (以wt% Na₂O计)。通过以下方式来制造粒料：在Spectromill球磨机 (购自Chemplex Industries) 中共研磨9.00克的陶瓷和1.00克的Copolywax E4粉末 (购自Cargille Tab-Pro公司) 两分钟。在28.5mm内径的圆柱形模具中装入6.66克的共研磨的材料。然后依次以600、1200和1800磅 (lbs) 的负载对粉末进行压制，并

在每个间期保持30秒。将所制成的压制粒料取出并采取防护以避免在XRF分析之前受到污染。表3显示了从四批不同的生产批次获得的标准莫来石产品的钠含量值,表4显示了从五批不同批次的本发明产品获得的结果。所述标准产品具有超过0.17wt%的平均钠含量,多于本发明产品的两倍(本发明产品的平均钠含量不超过0.15wt%)。

[0078] 表3:

[0079]

样品号	Wt%Na ₂ O
C-1	0.19
C-2	0.20
C-3	0.18
C-4	0.19
平均	0.19

[0080] 表4:

[0081]

样品号	Wt%Na ₂ O
I-1	0.09
I-2	0.08
I-3	0.10
I-4	0.08
I-5	0.10
平均	0.09

[0082] 通过测量以同样方式制备的从Instituto de Pesquisas Tecnologicas (IPT 51No.1923-103) 获得的有证标准物质,验证了这些测量值。选择此标准物质是因为其具有与所述莫来石产品类似的氧化铝和二氧化硅含量,如表5所示,并且具有与我们测量的值类似的钠含量,如表6所示。所验证值的扩展不确定度是根据ISO指南35:2006、通过以下因素的组合来估计的:即从多个实验室的验证程序数据用实验方法获得的表征的不确定性、以及相关的材料稳定性的贡献率(均以IPT估计)的组合。所使用的覆盖因子约为2(提供95%的置信水平)。

[0083] 表5:

[0084]

	Wt%氧化铝	Wt%二氧化硅
莫来石	44	53
IPT标准	40	55

[0085] 表6:

[0086]

	Wt%Na ₂ O	扩展不确定度
IPT标准	0.09	0.02

[0087] 使用与上述相同的方法获得80克的标准物质并分别制造了四份粒料。一份粒料得到一个测量值,结果显示于表7。四个测量值的平均值在通过具有95%置信度的标准规定的

正或负0.02wt%的不确定性范围内。

[0088] 表7:

[0089]

样品	Wt %Na ₂ O
1	0.12
2	0.11
3	0.11
4	0.11
平均	0.11

[0090] 本发明已参照优选的实施方案进行了说明,但不限制于此。本领域技术人员能够认识到本文未特别陈述的、但在本发明的范围内的其他实施方案和改进,本发明的范围更具体地陈述于所附权利要求书中。