



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105377792 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201480026953.3

(22)申请日 2014.05.12

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105377792 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据  
13290106.7 2013.05.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/059666 2014.05.12

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/184145 EN 2014.11.20

(73)专利权人 凯得力法国公司  
地址 法国伊西莱穆利诺

(72)发明人 J·索迪尔

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 武肱

(51)Int.Cl.  
C04B 35/443(2006.01)  
C04B 35/634(2006.01)  
C04B 35/66(2006.01)  
C04B 35/628(2006.01)  
C04B 35/626(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101555153 A,2009.10.14,  
CN 1420100 A,2003.05.28,  
US 7166551 B2,2007.01.23,  
US 7166551 B2,2007.01.23,  
Thomas A. Bier et al..spinel forming  
castables: Physical and chemical  
mechanisms during drying.《Refractories  
Application》.2000,第3页第3栏6-9行.

审查员 陈倩

权利要求书3页 说明书8页

(54)发明名称

形成尖晶石的耐火组合物、它们的制造方法  
及其应用

(57)摘要

本发明涉及用于形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中的颗粒组合物,基于所述组合物的总重量,所述组合物包含95重量%至99.9重量%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒和MgO颗粒的混合物;以及0.1重量%至5重量%的粘合剂;其中,所述Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒和MgO颗粒的混合物中的至少一部分颗粒在颗粒组合物中作为其它颗粒表面上的颗粒涂层而存在。本发明还涉及所述组合物的制造方法及其应用。

1. 用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 基于所述颗粒组合物的总重量, 所述颗粒组合物包含:

95重量%到99.9重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和 $\text{MgO}$ 颗粒的混合物; 以及0.1重量%到5重量%的聚合物粘合剂;

其中, 所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和 $\text{MgO}$ 颗粒的混合物中的至少一部分颗粒在所述颗粒组合物中作为所述混合物的其它颗粒表面上的颗粒涂层而存在。

2. 如权利要求1所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 具有如下的粒径分布:

所述颗粒组合物的35重量%到65重量%是粒径为1mm以上的颗粒;

所述颗粒组合物的45重量%到75重量%是粒径为0.5mm以上的颗粒;

所述颗粒组合物的65重量%到95重量%是粒径为0.045mm以上的颗粒;

余量由粘合剂构成;

其中, 所述颗粒组合物的至少一部分为选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{MgO}$ 中的一种或多种且粒径为0.25mm以下的第一金属氧化物颗粒, 所述第一金属氧化物颗粒在所述颗粒组合物中作为第二金属氧化物颗粒上的涂层的一部分而存在, 所述第二金属氧化物颗粒选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}$ 中的一种或多种并且粒径为0.5mm以上。

3. 如权利要求1或2所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 其中, 所有的粒径为0.25mm以下的颗粒均作为粒径为0.5mm以上的颗粒的表面上的金属氧化物颗粒涂层的一部分而存在。

4. 如权利要求2所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 其中, 部分或全部的粒径为0.25mm以下的所述颗粒是粒径为0.045mm以下的颗粒。

5. 如权利要求2所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 其中, 所述第一金属氧化物颗粒为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}$ 的混合物, 所述第二金属氧化物颗粒为 $\text{MgO}$ 。

6. 如权利要求2所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 其中, 所述第一金属氧化物颗粒为 $\text{MgO}$ 或 $\text{MgO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物, 所述第二金属氧化物颗粒为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

7. 如权利要求1或2所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 其中, 所述聚合物粘合剂选自固体热塑性粘合剂、固体热固性粘合剂和通过使多组分液体反应粘合剂进行聚合反应而得到的固体粘合剂中的一种或多种。

8. 如权利要求1或2所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 其中, 所述颗粒组合物中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为白刚玉。

9. 如权利要求1所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物, 还包含矿化剂颗粒作为涂层的一部分, 所述矿化剂颗粒选自由 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 和 $\text{CaF}_2$ 组成的组中的一种或多种。

10. 制造权利要求1至9中任一项所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物的方法, 所述方法包括如下所示顺序的步骤:

(i) 提供95重量份至99.9重量份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和 $\text{MgO}$ 颗粒的混合物, 以及0.1重量份至5重

量份的热塑性或热固性粘合剂；

- (ii) 将所述混合物的所要涂覆的至少一部分颗粒导入混合器中；
- (iii) 开始混合操作；
- (iv) 将所述粘合剂导入所述混合器中；
- (v) 将所述混合物的用于形成涂层的一部分的其他颗粒导入所述混合器中；和
- (vi) 使所述混合器的温度逐渐降低至低于所述热塑性或热固性粘合剂的熔融温度或转变温度；

其中，在步骤(vi)之前，所述混合在高于所述熔融温度或转变温度的温度下进行。

11. 制造权利要求1至9中任一项所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物的方法，所述方法包括如下所示顺序的步骤：

(i) 提供95重量份至99.9重量份的 $Al_2O_3$ 颗粒和 $MgO$ 颗粒的混合物，以及0.1重量份至5重量份的多组分液体反应粘合剂，其中，所述多组分液体反应粘合剂是双组份液体反应粘合剂；

- (ii) 将所述混合物的所要涂覆的至少一部分颗粒导入混合器中；
- (iii) 开始混合操作；
- (iv) 将所述双组分液体反应粘合剂的第一组分导入所述混合器中；
- (v) 将所述混合物的用来形成涂层的一部分的其他颗粒导入所述混合器中；和
- (vi) 将所述双组分液体反应粘合剂的第二组分导入所述混合器中。

12. 制造权利要求1至9中任一项所述的用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物的方法，所述方法包括如下所示顺序的步骤：

(i) 提供(a)  $Al_2O_3$ 颗粒和 $MgO$ 颗粒的混合物和(b) 水性悬浮液，所述水性悬浮液包含50重量%至89.9重量%的用来形成涂层的一部分的颗粒、0.1重量%到5重量%的粘合剂和10重量%到50重量%的水；

- (ii) 将所述混合物的所要涂覆的至少一部分颗粒导入混合器中；
- (iii) 开始混合操作；
- (iv) 将所述水性悬浮液导入所述混合器中；和
- (v) 使所述混合器的温度逐渐降低至低于 $100^{\circ}C$ 。

13. 如权利要求10至12中任一项所述的方法，其中

所提供的整个颗粒组合物的35重量%到65重量%是粒径为1mm以上的颗粒；

所提供的整个颗粒组合物的45重量%到75重量%是粒径为0.5mm以上的颗粒；且所提供的整个颗粒组合物的65重量%到95重量%是粒径为0.045mm以上的颗粒；

以使得所形成的颗粒组合物的至少一部分为选自 $Al_2O_3$ 和/或 $MgO$ 中的一种或多种且粒径为0.25mm以下的第一金属氧化物颗粒，所述第一金属氧化物颗粒在所述颗粒组合中作为第二金属氧化物颗粒上的涂层的一部分而存在，所述第二金属氧化物颗粒选自 $Al_2O_3$ 和 $MgO$ 中的一种或多种并且粒径为0.5mm以上。

14. 如权利要求13所述的方法，其中，所述第一金属氧化物颗粒为 $Al_2O_3$ ，并且所述第二金属氧化物颗粒为 $MgO$ 。

15. 如权利要求13所述的方法，其中，所述第一金属氧化物颗粒为 $MgO$ ，并且所述第二金属氧化物颗粒为 $Al_2O_3$ 。

16. 权利要求1至9中任一项所述的颗粒组合物在制造DVM组合物中的应用,所述颗粒组合物包含一种或更多种其它的颗粒材料,所述其他的颗粒材料为矿化剂和/或干燥剂和/或其它粘合剂。

17. 权利要求16所述的颗粒组合物在制造DVM组合物中的应用,其中,所述矿化剂选自由 $B_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $NaCl$ 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl$ 、 $LiF$ 、 $ZnF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $CaF_2$ 组成的组中的一种或多种,所述干燥剂选自无水硫酸镁、氧化硼、无定形硅胶、黄原胶、丙烯酸或甲基丙烯酸中的一种或多种,所述其他粘合剂选自 $B_2O_3$ 、硼酸和磷酸盐混合物中的一种或多种。

## 形成尖晶石的耐火组合物、它们的制造方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及设计用来形成包含尖晶石的不定形耐火组合物的颗粒组合物,例如作为冶金钢包的耐火内衬。本发明还涉及形成所述颗粒组合物的方法和所述颗粒组合物在形成不定形耐火组合物中的应用。

### 背景技术

[0002] 耐火物是具有使其适于在高温应用中用作隔热障碍物的特性的材料。未成形的耐火材料具有形成无缝内衬的能力,并通常称为不定形材料。这些材料可用作例如冲天炉炉床和虹吸管、高炉、主流道、副流道和倾注流道、以及更普遍的容器或流出槽、钢包、漏斗、反应室及槽(这些装有液态金属及熔渣或任何其它高温液体、固体或气体,引导液态金属及熔渣或任何其它高温液体、固体或气体的流动,或者适于促进对液态金属及熔渣或任何其它高温液体、固体或气体的工业处理)的内衬。

[0003] 干燥振动混合物(DVM)通常由聚集的颗粒(聚集体尺寸至多15mm)和粉末状颗粒(颗粒尺寸小于100 $\mu$ m)的干燥混合物构成。形成尖晶石的DVM是由富氧化铝聚集体(例如白刚玉,WFA)和细MgO粉末构成的。DVM被安装在其最终使用位置并以手动、机械或最普遍的振动方式来压实。DVM经压实所产生的耐火内衬随后会被加热到其最终工作温度,从而在组合物内发生陶瓷转化(烧结,形成新相)。就耐火内衬而言,在内衬自身中出现物理性质梯度,这是由锻烧步骤中的温度梯度造成的,因为锻烧内衬通常是通过将熔融金属引入覆盖有内衬的接收物中来进行,这使得内衬仅通过来自一侧(内侧)的热传导而被加热。

[0004] 对DVM来说,这通常会造成耐火内衬的内侧(受到更强加热)部分被高度烧结、而更靠外的部分烧结程度较低的结构。这样的机械性质梯度例如避免了裂痕散布到内衬的整个宽度,所述裂痕通常是由内衬内部表面上的机械冲击或热冲击造成的。液态金属或熔渣可以沿着由裂痕打开的空间而进入内衬。提供一种具有减少裂痕风险的耐火内衬对于衬有干燥振动混合物的硬件装置来说提供了显著的安全性改进。

[0005] 形成尖晶石的DVM,例如形成氧化铝-氧化镁尖晶石的DVM,在内衬性能和工作时间方面提供了额外的优势,所以它们被普遍用于形成不定形耐火内衬。额外的改进缘于氧化铝-氧化镁尖晶石将熔渣中存在的铁氧化物捕捉在其晶格中的能力,因而高效地避免了内衬内的熔渣穿透并减少了耐火物和熔渣间的化学反应所产生的损耗。形成尖晶石的DVM的另一优点在于,在形成尖晶石的过程中,由于尖晶石的密度较氧化铝和氧化镁粉末的密度低,出现了体积增加。这种体积上的增加有助于补偿烧结收缩,并根据所形成的尖晶石的数量而导致更进一步的致密化,即耐火内衬中的孔隙度减少,这是由于当内衬在体积受限的环境中运作时,体积扩大必须在耐火物微结构中发生调节适应。

[0006] 因此,本领域中普遍认为耐火内衬的整体性能与在加热过程中形成的尖晶石的量和耐火DVM尖晶石的操作过程直接相关。

[0007] 当前技术的形成尖晶石的DVM包括细氧化铝粉末(颗粒直径 $<0.1$ mm)、细MgO粉末(颗粒直径 $<0.1$ mm)和粗氧化铝粒及聚集体( $0.1$ mm $<$ 颗粒直径 $<15$ mm)。粉末和聚集体含量

之间必须存在特定的比率,从而使得产物可以在目标空间中安装和压实。如果细粉末的比例过高,DVM就不能高效地安装。因此,当前技术的形成尖晶石的DVM的MgO含量不高于15重量%。然而,用以形成氧化铝-氧化镁尖晶石的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO的化学计量比为71.8重量%:28.2重量%。

## 发明内容

[0008] 本发明由所附的权利要求来定义。

[0009] 具体来说,本发明提供一种颗粒组合物,用于在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物(DVM)中使用,基于颗粒组合物的总重量计,所述颗粒组合物包含95重量%至99.9重量%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒和MgO颗粒的混合物,和0.1重量%到5重量%的粘合剂,其中,所述Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒和MgO颗粒的混合物的至少一部分在颗粒组合物中作为其它颗粒表面上的颗粒涂层而存在。举例来说,在一种实施方式中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒和MgO颗粒的混合物的总量可以是98重量%至99.5重量%,而粘合剂的总量为0.5重量%至2重量%。

[0010] 在本发明的一种实施方式中,用作形成氧化铝-氧化镁尖晶石的DVM的组合物的颗粒分布使得:颗粒组合物的35重量%至65重量%、优选40重量%到60重量%是粒径为1mm以上的颗粒,所提供的整个颗粒组合物的45重量%到75重量%、优选50重量%到70重量%是粒径为0.5mm以上的颗粒,所提供的整个颗粒组合物的65重量%到95重量%、优选70重量%到90重量%、例如2重量%以上或例如5重量%以上是粒径为0.045mm以上的颗粒,余量为粘合剂,其中,至少一部分的颗粒组合物为选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO或两者并且粒径为0.25mm以下的第一金属氧化物颗粒,其在颗粒组合物中作为第二金属氧化物颗粒上的涂层的一部分而存在,所述第二金属氧化物颗粒选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO并且粒径为0.5mm以上。

[0011] 在一种实施方式中,颗粒组合物的至少一部分,例如2重量%以上,或例如5重量%以上,是选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO或两者并且粒径为0.045mm以下的第一金属氧化物颗粒,其在颗粒组合物中作为选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO并且粒径为1mm以上的第二金属氧化物颗粒上的涂层的一部分而存在。在一种实施方式中,所提供的整个颗粒组合物的55重量%至85重量%是粒径为0.25mm以上的颗粒,或者所提供的整个颗粒组合物的60重量%至90重量%是粒径为0.1mm以上的颗粒。

[0012] 在本发明的一种实施方式中,50重量%以上、例如90重量%以上、例如基本上全部的粒径为0.25mm以下的颗粒作为在粒径为0.5mm以上的颗粒表面上的金属氧化物颗粒涂层的一部分存在,或者,50重量%以上、例如90重量%以上、例如基本上全部的粒径为0.045mm以下的颗粒作为在粒径为1.0mm以上的颗粒表面上的金属氧化颗粒涂层的一部分存在。

[0013] 在本发明的一种实施方式中,一些(例如30重量%、或50重量%、或90重量%、或基本上全部的)粒径为0.25mm以下的颗粒是粒径为0.045mm以下的颗粒。

[0014] 在本发明的一种实施方式中,第一金属氧化物颗粒为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与MgO的混合物,而第二金属氧化物颗粒为MgO。在本发明的一种实施方式中,第一金属氧化物颗粒为MgO或MgO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物,而第二金属氧化物颗粒为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0015] 根据本发明的一个方面,颗粒组合物所包含的粘合剂选自热塑性聚合物、热固性聚合物和双组分聚合粘合剂。根据本发明的一个方面,颗粒组合物中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒为白刚玉(WFA)颗粒和聚集体。

[0016] 根据本发明,将粘合剂加入颗粒组合中以在组合中形成聚集体,所述聚集体包含第二金属氧化物颗粒的芯,并具有包含第一金属氧化物颗粒的涂层。

[0017] 根据本发明的一个方面,颗粒组合还可以包含矿化剂颗粒作为涂层的一部分,其中所述矿化剂颗粒选自由 $B_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $NaCl$ 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl$ 、 $LiF$ 、 $ZnF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $CaF_2$ 组成的组。

[0018] 根据本发明的一个方面,颗粒组合还可以包含一种或多种干燥剂,例如无水硫酸镁( $MgSO_4$ )、氧化硼( $B_2O_3$ )、无定形硅胶( $SiO_2$ )、黄原胶、丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0019] 本发明的另一部分是制造在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的颗粒组合物的方法,包括在混合器中以所需的量混合颗粒材料和粘合剂的步骤。

[0020] 本发明的另一部分是本发明一个方面的颗粒组合物在提供用于制造不定形耐火产品(例如用于冶金钢包的不定形耐火内衬)的DVM中的用途。

[0021] 可以理解的是以下的叙述和附图说明仅为本发明示例性实施方式,而权利要求的范围并不以此为限。

### 具体实施方式

[0022] 如在本文中所描述的,任何被描述为形成颗粒组合一部分的颗粒都可以以自由流动的颗粒的形式或是作为颗粒聚集体的形成部分(例如作为其它颗粒上的涂层的一部分)而存在于所述颗粒组合中。

[0023] 根据所附的权利要求,本发明提供了一种在用来形成包含氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的耐火组合物的颗粒组合物,例如用作冶金钢包内衬的不定形耐火材料。本发明的颗粒组合物本身可以形成DVM,或者其可以是包含其它组分的DVM的一部分。

[0024] DVM用于形成工业应用中的耐火内衬,例如在用来熔化和/或装载金属的冶金钢包中(无心感应电炉)的耐火内衬。一般来说,DVM沿着冶金钢包的内壁安装,使用例如机械震动工具来将其机械压实。经压实的DVM的稳定性足以用来形成生陶瓷内衬,其随后在使用冶金钢包的过程中被烧结,即通过加入例如 $1600^{\circ}C$ 以上的温度的熔融铁或钢来烧结。因此,烧结陶瓷内衬以形成烧结的耐火内衬的步骤可以在冶金钢包的常规操作过程中执行。

[0025] 耐火内衬中尖晶石的使用和形成在实践上受到数种具体条件的限制:

[0026] 为了使DVM适用于形成耐火组合物,经压实的干燥混合物的密度必须尽可能高。换句话说,混合物的紧密程度必须要高,并且粒间的孔隙度要低。要在压实或振动后达到高紧密度,就需要最佳化的DVM粒径分布,包括获得细或极细粉末和较大聚集体之间的正确平衡。然而,细粉末的总体积需要被限制,这是由于粒径为 $0.1mm$ 以下的细粉末在过量时会导致DVM的布置和压实变得非常费时且效率低下。

[0027] 为了在对形成尖晶石的DVM进行压实和加热/烧结之后得到具有良好热循环耐受性的不定形耐火内衬,所使用的 $MgO$ 颗粒不能太粗。 $MgO$ 的热膨胀系数高于 $Al_2O_3$ ,当加热时DVM中较大的 $MgO$ 颗粒的存在会在较大的氧化镁颗粒周围产生裂缝,其膨胀并在周围的耐火微结构中产生应力,这种应力是无法承受的。

[0028] 在锻烧/烧结后的耐火内衬中,游离的未反应的 $MgO$ 颗粒的存在是有害的,因为(a)前述的其热性质,和(b)比起游离 $Al_2O_3$ 或尖晶石,游离氧化镁容易受到熔渣的化学攻击,特

别是包含二氧化硅的熔渣。因此,有利的是:一方面使MgO在颗粒组合物中的比例不致过高(否则将导致未反应的MgO存在于锻烧后的产物中),并且另一方面,在任何未反应的MgO颗粒可以受到熔渣攻击之前,在对具有形成尖晶石的DVM内衬的冶金硬件装置进行锻烧/烧结操作的开始阶段使尖晶石的形成在最低温度下尽可能快地发生。

[0029] 最后,MgO与水具有强亲和力,不论是液态或气态,并和水反应形成氢氧镁石。存在于形成尖晶石的DVM中的MgO可在安装DVM前或在工作时发生水合反应。水合氧化镁的存在对DVM的最终性能具有非常不良的影响。如果水合反应在安装前发生,那么在水合氧化镁颗粒周围形成的水合氧化镁晶体片状结构会在DVM中形成结块,使得无法进行安装,或在程度较低时降低压实或振动后所达到的紧密度。如果氧化镁的水合反应在安装DVM后发生,则会造成内衬出现裂缝。这是由于氧化镁转化为氢氧镁时伴随着高度体积扩张。再者,氧化镁转化为氢氧镁时也会造成氧化镁颗粒的比表面积大幅增加,这会影晌尖晶石形成的动力学,使其变得过快或剧烈,造成在尖晶石形成的过程中出现内衬裂缝。

[0030] 由于这些原因,常规的用于形成氧化铝-氧化镁尖晶石的DVM配方为基于氧化铝的混合物,其包含约15重量%的MgO,其粒径分布使得所有氧化镁颗粒的直径均为2mm以下。然而,形成氧化铝-氧化镁尖晶石的化学计量比为71.8重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:28.2重量%MgO。

[0031] 根据本发明,可以提供一种用作形成氧化铝-氧化镁尖晶石的DVM的颗粒组合物,其具有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与MgO的化学计量比或近化学计量比,因而使得其能够形成尖晶石含量高于现有技术的不定形耐火材料。

[0032] 在本发明的颗粒组合物中,至少一部分的细颗粒作为较粗颗粒和聚集体表面上的涂层的一部分而存在。例如,MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>细颗粒的至少一部作分为较粗Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒和聚集体表面上的涂层的一部分而存在。这解决了DVM中太多“游离的”小颗粒使安装和压实变得效率低下的问题。事实上,根据本发明,可以在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的DVM中包含更大量的细颗粒,且不会出现常规的作为整体的DVM的总体粒径分布所带来的有害效果。

[0033] 此外,细MgO颗粒一般来说由于具有高比表面积而容易水合,但当其是涂层的一部分时,细氧化镁颗粒就会部分地或完全地被粘合剂所包覆而不再容易与空气中的水起反应形成氢氧镁石,这使得本发明的DVM表现出更好的耐久性和可靠性、改善的储存容量,使生产、处理和运送该材料更加容易,并因此减少形成氧化铝-氧化镁尖晶石耐火物的整体成本。

[0034] 细MgO和/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒作为粗Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和/或MgO颗粒表面上的涂层的一部分存在,还使得在尖晶石形成前颗粒近距离接触,因而在加热时促进尖晶石形成反应。因此,在粗Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒表面上涂覆有细MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒时,最终氧化铝-氧化镁耐火产物形成过程中的加热/烧结步骤的效率得以提升。这更进一步使粗MgO颗粒的使用变得可能和安全;而到目前为止,由于尖晶石形成反应的不利的动力学以及未反应的MgO颗粒与熔渣反应的风险,认为这是不可能的。事实上,根据本发明,改进了尖晶石形成反应的整体动力学,一方面是因为在粗氧化镁颗粒和较细颗粒间产生的近距离接触,另一方面则是因为在烧结步骤中尖晶石较快速地形成,使得甚至在烧结过程早期就将粗氧化镁颗粒在耐火内衬中与熔渣有效隔离,由此防止MgO颗粒与熔渣接触。就冶金钢包的耐火内衬而言,加入熔融金属时形成所需的尖晶石位相的过程被加速了,因而降低了熔渣和氧化镁颗粒在最终产物形成前反应的风险。

[0035] 本文中所公开的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒可以是本领域技术人员已知的适用于形成尖晶石的任

何种类的氧化铝。在一种实施方式中,所要涂覆的 $Al_2O_3$ 颗粒选自具有至少60重量%氧化铝的氧化铝水泥熔块/铝酸钙聚集体,和/或具有至少70重量%氧化铝的铝硅酸盐颗粒。

[0036] 根据本发明,可使用本领域技术人员已知的多种粘合剂。粘合剂可以选自热塑性粘合剂、热硬化(热固性)粘合剂和液体(可选地为多组分)反应粘合剂。粘合剂例如可以选自包含纤维素、乙酸丁酸纤维素、醇酸、酚类粘合剂、聚酯粘合剂(例如聚己内酯或聚对苯二甲酸乙二酯)、烯类聚合物(例如聚丁二烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯或聚丙烯)、聚氨酯粘合剂、环氧类粘合剂、聚碳酸酯粘合剂、丙烯酸系物质(例如PMMA)、聚酰胺、具有20个或更多个碳原子的直链烃、芳香烷、乙二醇(例如PEG 1000)、聚乳酸或聚酰亚胺的组。所述液体(可选地为多组分)粘合剂例如可以选自包含醇酸(可加入钴类催化剂来调整交联速度)、酚类(可加入催化剂)、聚酯(可加入催化剂)、聚氨酯(因湿气的存在或因加入例如多元醇的第二液体组分和例如胺类的催化剂的存在而发生聚异氰酸酯交联)或环氧化物(由于例如胺类的第二液体组分的存在而交联)的组。替代性粘合剂为铝酸钙水泥、多糖、碱土金属氧化物和氢氧化物、二氧化硅、纤维素及其衍生物、淀粉、聚羧酸盐/酯、镁或钠的木质磺酸盐、镁盐(例如硫酸镁)以及其混合物。

[0037] 在本发明中特别优选使用的粘合剂是醇酸、具有20个或更多个碳原子的直链烃、乙二醇(例如PEG 1000)、酚类粘合剂和环氧类粘合剂。

[0038] 本发明的颗粒组合物还可包含细矿化剂颗粒作为涂层的一部分。这些矿化剂适用于加快在安装后在压实的DVM混合物的烧结过程中尖晶石形成的速度,和/或降低尖晶石形成所需要的烧结温度。合适的矿化剂为本领域技术人员所知,并可选自由 $B_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $NaCl$ 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl$ 、 $LiF$ 、 $ZnF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $CaF_2$ 组成的组。

[0039] 本发明的颗粒组合物中包含的经涂覆的颗粒可以如下制造:

[0040] 总体概念是基于使用液体粘合剂使较细颗粒聚结以在所涂覆的较大颗粒的周围形成涂层。所述液体粘合剂在涂覆过程中固化,以永久地保持涂覆在较大颗粒周围的细颗粒,以赋予其抗磨损性。因此重要的是,粘合剂在混合过程开始时为液体,而当混合过程结束时为固体。

[0041] 在使用热塑性聚合物或热硬化(热固性)聚合物作为粘合剂时,在混合过程中通过将温度降至低于粘合剂的熔融温度或转变温度来使液体转变为固体。当使用反应性粘合剂组分时(双组分粘合剂),则通过粘合剂组分的聚合反应来使液体转变为固体。

[0042] 根据一种可能性,将所要涂覆的颗粒加入至允许均匀混合0.5mm到15mm的颗粒的混合器中,随后加热,加入粘合剂,加入用以形成最终经涂覆的颗粒上的涂层的一部分的颗粒,然后在混合过程中逐渐降温。或者,所要涂覆的颗粒和/或粘合剂可以在加入混合器时预热,而在混合过程中不进行额外的加热,以使混合物自然降温。持续进行混合直到因混合器降温而导致粘合剂固化为止,由此获得经涂覆的颗粒。

[0043] 根据一种可能性,将所要涂覆的颗粒加入至允许均匀混合0.5mm到15mm的颗粒的混合器中,随后加入双组分粘合剂中的第一组分(或多组分粘合剂中的一种或多种组分)。开始混合,然后在混合过程中加入用以形成最终经涂覆的颗粒上的涂层的一部分的颗粒,以及双组分粘合剂中的第二组分(或多组分粘合剂中的全部剩余组分)。持续混合,直至由于组分间的反应而造成粘合剂固化为止,然后得到经涂覆的颗粒。

[0044] 由此得到的经涂覆的颗粒也形成本发明的一部分。

[0045] 在最终DVM产物的制造过程中,具有所需性质(未经涂覆的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO、经涂覆的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO)和颗粒大小的颗粒被结合起来。更进一步,当本发明的颗粒组合物用于形成最终DVM产物时,可以包括其它添加剂。这些其他添加剂可以是矿化剂颗粒,其选自由B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、NaCl、AlCl<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>、LiF、ZnF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>组成的组,可被加入所述颗粒组合物中。作为其他的添加剂,还可以包括具有高亲湿性的干燥剂,例如无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)、氧化硼(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、无定形硅胶(SiO<sub>2</sub>)、黄原胶、丙烯酸或甲基丙烯酸。作为其它添加剂,还可以包括其它粘合剂,其在DVM中作为游离颗粒存在。在这种实施方式中,所述其它粘合剂并不构成DVM中颗粒上的涂层的一部分,而是用来在烧结前增加经压实的DVM的机械强度。所述其它粘合剂可以具有与用于形成本发明的颗粒组合物中的颗粒涂层的粘合剂相同的性质。所述其它粘合剂也可以选自B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硼酸B(OH)<sub>3</sub>或磷酸盐混合物。

[0046] 在本发明的颗粒组合物的另一形成方法中,将用来形成涂层的一部分的颗粒在水性悬浮液中与粘合剂预混合。在这种情况下,将所要涂覆的颗粒加入混合器中,并开始混合。制备水性悬浮液,其包括50重量%至89.9%重量%的用来形成涂层的一部分的颗粒(即Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和/或MgO)、0.1重量%至5重量%的粘合剂以及10重量%到50重量%的水。将所述悬浮液加入到混合器中,并在混合过程中使混合器逐渐降温。在这种实施方式中,需要水溶性或水分散性粘合剂,其可以选自由铝酸钙水泥、多糖、碱土金属氧化物和氢氧化物、二氧化硅、纤维素及其衍生物、淀粉、聚羧酸盐/酯、镁或钠的木质磺酸盐、镁盐(例如硫酸镁)以及其混合物组成的组。在一种实施方式中,加入水性悬浮液前的混合器温度可以为150℃至500℃。或者,可以在加入水性悬浮液之后将混合器的温度加热到150℃至500℃。在另一种实施方式中,混合器的温度可以在加入水性悬浮液后逐渐降低到低于100℃的温度。

[0047] 最后,本发明可以提供形成氧化铝-氧化镁的DVM,其氧化镁含量高于现有技术的配方,因此可使DVM具有化学计量比或接近化学计量比的组分组成,由此改善了最终烧结的不定形耐火产物中的尖晶石的形成。

#### [0048] 实施例

[0049] 制备本发明的在形成氧化铝-氧化镁尖晶石的干燥振动混合物中使用的三种颗粒组合物,并将其与现有技术的混合物进行比较。如表I所示将组分混合在一起,制备这些组合物,以获得本发明的组合物(实施例1、2和3)和两种常规组合物(对比例1和2):

[0050] 表I

[0051]

实施例编号	1	2	对比例1	3	对比例2
WFA (3至6mm)	12	0	12	7	7
WFA (1至3mm)	0	0	35	30	30
WFA (0.5至1mm)	15	15	15	10	10
WFA (≤0.5mm)	0	0	16	16	16
WFA (≤0.045mm)	23	23	7	17	17
MgO (3至6mm)					5
MgO (1至3mm)					5
MgO (0.5至1mm)					5
MgO (≤0.5mm)	15	15	0		

MgO ( $\leq 0.045\text{mm}$ )	0	0	15	5	5
MgO涂覆的WFA (3至6mm)	0	12	0		
MgO涂覆的WFA (1至3mm)	35	35	0		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 涂覆的MgO (3至6mm)				5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 涂覆的MgO (1至3mm)				5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 涂覆的MgO (0.5至1mm)				5	
全部	100	100	100	100	100
全部MgO	21.72	24.02	15	16.43	20
全部Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.95	74.19	85	82.85	80
全部粘合剂	1.33	1.79	0	0.72	0

[0052] 所有数值均以全部组合物的重量%计。

[0053] 实施例1和2的MgO涂覆的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒如下获得。将40kg的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (白刚玉; 粒径分布=1mm至6mm,  $d_{50}=3\text{mm}$ ; 获自Treibacher Schleifmittel) 引入加热混合器中, 其型号为Eirich R08VAC。在加热到120°C时开始混合, 然后在混合过程中加入粘合剂(1.97kg的聚乙二醇, 获自Aldrich Chemicals)。于恒定温度下持续进行混合直至所有的粘合剂都融化为止。随后, 在不断的混合过程中加入9.97kg的MgO (海水重烧氧化镁nedMag99®, 粒径为0mm至0.045mm)。加热停止后, 持续进行混合直到内容物温度达到30°C, 得到氧化镁涂覆的氧化铝颗粒。所获得的氧化镁涂覆的氧化铝颗粒最终包括77重量%的氧化铝、19.2重量%的氧化镁和3.8重量%的粘合剂。

[0054] 实施例3的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂覆的MgO颗粒如下获得。将40kg的MgO (海水重烧氧化镁nedMag99®, 粒径=1mm到6mm,  $d_{50}=3\text{mm}$ ) 导入加热混合器中, 其型号为Eirich R08VAC。在加热到120°C时开始混合, 然后在混合过程中加入粘合剂(2.52kg的聚乙二醇, 获自Aldrich Chemicals)。于恒定温度下持续进行混合直至所有的粘合剂都融化为止。随后, 在不断的混合过程中加入9.97kg的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (粒径为0至0.045mm的白刚玉, 获自Treibacher Schleifmittel)。加热停止后, 持续进行混合直到内容物温度达到30°C, 得到氧化铝涂覆的氧化镁颗粒。所获得的氧化铝涂覆的氧化镁颗粒最终包括76.2重量%的氧化镁、19.0重量%的氧化铝和4.8重量%的粘合剂。

[0055] 应当注意的是, 对比例2的配方并不代表现实的选择, 因为由包含粗MgO的配方获得的DVM组合物具有缺陷。

[0056] 将由此获得的配方用作DVM。根据EN 1402第五部分第六段“由捣制材料制备试件的制备方法 (preparation of test pieces from ramming materials)” (其中在使用捣砂棒进行压实前, 添加到DVM的液体为2%液态石蜡) 来制备经压实的DVM样品。随后对由此获得的经压实的样品进行测试。测试结果在表II中示出:

[0057] 表II:

[0058]

实施例编号	1	2	对比例 1	3	对比例 2
压实速度(s)	42	43	48	42	47
颗粒间孔隙度(%)	21	20.5	20	20.6	20
未反应的 MgO(重量%)	12	13	9	9	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO 尖晶石(重量%)	40	48	20	40	21
DVM 中的水合氧化镁(重量%)	0.2	0.3	1.5	0.3	0.7
初始存在的经历水合的 MgO 的比例(重量%)	1	1	10	1.5	3.5
观察到的裂缝程度	无	无	无	中等	非常高
耐火内衬被磨损的最大厚度(mm)	15	13	23	19	29
磨损的内衬表面(mm <sup>2</sup> )	667	632	1049	882	1432

[0059] 对最终DVM和不定形内衬的各种性质进行如下测量:

[0060] 压实速度(s):达到最终表观密度(在5分钟的压实后测得)的80%所需的振动时间。

[0061] 颗粒间孔隙度(%)如下获得:振动DVM五分钟(恒定的0.5mm振幅、50Hz频率和振动方向)并测量经压实的DVM的表观密度。随后,通过比较DVM的表观密度和各单独原料堆密度来计算颗粒间孔隙度。

[0062] 在1500℃下锻烧5小时之后,通过对经压实的DVM进行X光衍射分析来评估未反应MgO(%)和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO尖晶石(%)。

[0063] 在测量200克到220克未经压实的DVM样品的水含量(150℃下干燥24小时后的重量损失)并随后测量其烧失量(在1050℃下持续10小时后的重量损失)之后,通过计算来评估DVM中的水合氧化镁(重量%),其中所述未经压实的DVM样品起初处于如下条件:60℃/90%相对湿度下经历48小时。由此计算水合氧化镁与初始存在的氧化镁的比值。

[0064] 裂缝程度如下评估:根据如下的加热程序将经压实的DVM样品在大气中于1500℃下锻烧5小时:从室温到1500℃的加热速度为100℃/小时;在1500℃下保持5小时,以炉的自然冷却速率冷却至室温(约24小时)。这种热处理使经压实的DVM样品自由膨胀。这表示经压实的DVM可以热膨胀或热收缩,并且还由于尖晶石的形成而可以永久膨胀。当DVM作为内衬而被安装于炉中时,其由于处于空间受限的环境而不能自由膨胀。样品的裂缝程度以肉眼评估并以如下的标准报告:“无”:在样品上未目视观察到裂缝;“中等”:在样品上目视可见部分裂缝,但样品保持为一个整块;“高”:裂缝可见,初始样品的一些碎块已从中脱离;“非常高”:样品完全毁坏并分裂成数块。

[0065] 耐火内衬被磨损的最大厚度(mm)和磨损的内衬表面(mm<sup>2</sup>):DVM用于在小型无心感应炉(容量15kg)中形成内衬,其在5kHz至50kHz和10kW至25kW、平均温度1650℃下运行10小时,并熔融钢和熔渣。所安装的内衬的初始厚度为50mm。以2小时为间隔移除和替换钢和熔渣四次。冷却后,垂直于加热表面(内部表面)切割耐火内衬,然后测量内衬的最大损失厚度(磨损厚度),以及磨损区域的总表面积。

[0066] 在表II中所示的结果显示出对所有的评估数据均存在显著的进步。