



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I621601 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 21 日

(21) 申請案號：103116865

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 13 日

(51) Int. Cl. : C04B35/101 (2006.01)

C04B35/107 (2006.01)

(30) 優先權：2013/05/13 歐洲專利局

13290106.7

(71) 申請人：凱得力 法國 (法國) CALDERYS FRANCE (FR)

法國

(72) 發明人：搜蝶 傑若木 SOUDIER, JEROME (FR)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56) 參考文獻：

Thomas A Bier et al. "Spinel forming castables: physical and chemical mechanisms during drying", November 2000

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

顆粒組成物、其製造方法及其用途

PARTICULATE COMPOSITION, ITS PRODUCING METHOD AND ITS USE

(57) 摘要

本發明是關於使用在形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的乾燥可振混合物中的顆粒組成物。基於所述組成物的總重，所述組成物包括 95wt% 到 99.9wt% 的氧化鋁顆粒及氧化鎂顆粒的混合物；和 0.1wt% 到 5wt% 的結合劑；其中上述氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物中的至少一部分顆粒在顆粒組成物中作為其他顆粒表面上的顆粒披覆層。本發明更是有關於所述組成物的製造方法及用途。

The present invention relates to particulate compositions for use in alumina-magnesia spinel forming dry vibratable mixtures, the composition comprising, based on the total weight of the particulate composition, 95 to 99.9 wt% of a mixture of particulate Al_2O_3 and particulate MgO ; and 0.1 to 5 wt% binding agent; wherein at least a portion of the particles of said mixture of particulate Al_2O_3 and particulate MgO is present in the particulate composition as a coating of particles on the surface of other particles. The invention further relates to methods of production of said compositions as well as their uses.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 顆粒組成物、其製造方法及其用途

PARTICULATE COMPOSITION, ITS PRODUCING
METHOD AND ITS USE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用來製造包含單片 (monolithic) 耐火組成物的尖晶石的顆粒組成物，例如是應用在冶金桶中的耐火內襯。本發明更是關於一種製造此顆粒組成物和應用此顆粒組成物來形成單片耐火組成物的方法。

【先前技術】

【0002】 耐火物是具有適合應用在高溫環境中作為隔熱阻障物的特性的材料。未成形的耐火材料具有形成無接縫內襯的能力並經常被稱為是單片材料。這些材料在許多應用上很有用，例如是應用在裝有液態金屬及爐渣、或其他任何高溫液體、固體或氣體，引導液態金屬及爐渣、或其他任何高溫液體、固體或氣體流動，或適合幫助工業上處理液態金屬及爐渣、或其他任何高溫液體、固體或氣體的鎔鐵爐床 (cupola hearth) 和虹吸管 (siphon)、高爐 (blast furnace)、主要流道、第二流道和傾注流道、以及更普遍的容器或流出槽 (vessel spout)、盛鋼桶 (ladle)、分配器 (tundishe)、

反應室及槽的內襯。

【0003】 乾燥可振混合物 (dry vibratable mixes, DVM) 一般是由聚集顆粒(聚集尺寸至 15 mm)和粉狀顆粒(顆粒尺寸小於 100 μm)所組成的乾燥混合物所構成。形成尖晶石用的 DVM 是由富氧化鋁聚集物 (例如白剛玉 (white fused alumina, WFA)) 和細氧化鎂粉末所構成。DVM 被設置在最終使用位置並以手動、機械、或最普遍的振動方式來壓實。DVM 經壓實所產生的耐火內襯接著被加熱到最終工作溫度,使其在組成內發生陶瓷轉化(燒結,形成新物相)。就耐火內襯而言,在內襯出現梯度性的物理特性。這是由鍛燒步驟中的溫度梯度所造成,因為鍛燒內襯通常是以加入熔融金屬到覆有內襯的容器中來進行,此使得內襯只從一邊(內側)經熱傳導而被加熱。

【0004】 對 DVM 來說,這經常造成耐火內襯的內側(較高度加熱)部分被高度燒結,而較外側的部分燒結程度較低的結構。這樣的機械特性梯度例如可避免裂痕散佈到整個內襯的寬度。裂痕通常是由內襯內部表面的機械或溫度劇變所造成。液態金屬或爐渣可以藉由裂痕進入內襯。提供一種具有減少裂痕風險的耐火內襯對於具有乾燥可振混合物製成的內襯的裝置來說提供相當大的安全進步。

【0005】 由於形成尖晶石用的 DVM(例如形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的 DVM)提供了關於內襯性能 (lining performance) 和工作

時間的附加優勢，故普遍用於形成單片耐火內襯。附加的進步是由氧化鋁-氧化鎂尖晶石以其結晶晶格捕捉爐渣中的氧化鐵的能力所造成，因而有效的避免爐渣穿透入內襯及減少耐火物和爐渣間的化學反應產生的損耗。形成尖晶石用的 DVM 具有當尖晶石形成時，由於尖晶石的密度較氧化鋁和氧化鎂粉末的密度較低所造成的體積變大的附加優點。此體積變大幫助補償了燒結收縮

(sintering shrinkage)，和依據尖晶石形成的數量而產生的更進一步的緊密化，即耐火內襯中的孔隙度減少。這是由於當內襯在體積受限的環境中運作時，體積擴大必伴隨著耐火物微結構的改變。

【0006】 因此，習知中普遍認定耐火內襯的整體性能和在加熱過程中形成的尖晶石數量以及耐火 DVM 尖晶石運作過程直接相關。

【0007】 先前技術之形成尖晶石用的 DVM 包括細氧化鋁粉末(顆粒直徑 $< 0.1 \text{ mm}$)、細氧化鎂粉末(顆粒直徑 $< 0.1 \text{ mm}$)和粗氧化鋁顆粒及聚集物($0.1 \text{ mm} < \text{顆粒直徑} < 15 \text{ mm}$)。粉末和聚集物間必須存在一特定比例，使得產物可以被設置和壓實在想要的位置。假如細粉末的比值太高，DVM 就不能有效的被設置。因此，先前技術之形成尖晶石用的 DVM 之氧化鎂含量不高於 15 wt%。然而，用以形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石之氧化鋁和氧化鎂的化學計量比為 71.8 wt% : 28.2 wt %。

【發明內容】

【0008】 本發明由附加的申請專利範圍所定義。

【0009】 具體來說，本發明提供一種顆粒組成物，用於形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的乾燥可振混合物（dry vibratable mixes，DVM）。根據顆粒組成物的總重，所述顆粒組成物包括 95 wt%到 99.9 wt%的氧化鋁(Al_2O_3)顆粒和氧化鎂(MgO)顆粒的混合物，以及 0.1 wt%到 5 wt%的結合劑(binding agent)，其中在顆粒組成物中，至少一部分的氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物是作為披覆在其他顆粒表面上的顆粒披覆層。舉例來說，在一實施例中，氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物的總量可以為 98 wt%到 99.5 wt%而結合劑的總量則為 0.5 wt%到 2 wt%。

【0010】 在本發明的一實施例中，用於形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的 DVM 的顆粒組成物有顆粒大小分布，使得顆粒組成物的 35 wt%到 65 wt%，較佳 40 wt%到 60 wt%為顆粒直徑是 1 mm 以上的顆粒，所提供的顆粒組成物的 45 wt%到 75 wt%，較佳 50 wt%到 70 wt%為顆粒直徑是 0.5 mm 以上的顆粒，所提供的顆粒組成物的 65 wt%到 95 wt%，較佳 70 wt%到 90 wt%為顆粒直徑是 0.045 mm 以上的顆粒，此平衡由結合劑來控制，其中至少一部分的顆粒組成物是選自氧化鋁、氧化鎂或兩者且顆粒直徑為 0.25 mm 以下的第一金屬氧化物顆粒，其在顆粒組成物中作為披覆在選自氧化鋁及氧化鎂且顆粒直徑為 0.5 mm 以上的第二金屬氧化物顆粒上的披覆層的一部分。

【0011】 在一實施例中，至少一部分的顆粒組成物，例如是 2 wt%

以上，或例如是 5 wt% 以上，為選自氧化鋁、氧化鎂或兩者且顆粒直徑為 0.045 mm 以下的第一金屬氧化物顆粒，其在顆粒組成物中作為披覆在選自氧化鋁及氧化鎂且顆粒直徑為 1 mm 以上的第二金屬氧化物顆粒上的披覆層的一部分。在一實施例中，總顆粒組成物的 55 wt% 到 85 wt% 為顆粒直徑是 0.25 mm 以上的顆粒，或總顆粒組成物的 60 wt% 到 90 wt% 為顆粒直徑可以是 0.1 mm 以上的顆粒。

【0012】 在本發明的一實施例中，50 wt% 以上，例如是 90 wt% 以上，又例如實質上全部的顆粒直徑為 0.25 mm 以下的顆粒作為披覆在顆粒直徑為 0.5 mm 以上的顆粒表面上的金屬氧化物顆粒披覆層的一部分，或者 50 wt% 以上，例如是 90 wt% 以上，又例如實質上全部的顆粒直徑為 0.045 mm 以下的顆粒作為披覆在顆粒直徑為 1.0 mm 以上的顆粒表面上的金屬氧化顆粒披覆層的一部分。

【0013】 在本發明的一實施例中，一些顆粒，像是 30 wt%、或 50 wt%、或 90 wt%、或實質上全部的顆粒直徑 0.25 mm 以下的顆粒為顆粒直徑為 0.045 mm 以下的顆粒。

【0014】 在本發明的一實施例中，第一金屬氧化顆粒為氧化鋁或氧化鋁和氧化鎂之混合物，而第二金屬氧化物顆粒為氧化鎂。在本發明的一實施例中，第一金屬氧化顆粒為氧化鎂或氧化鎂和氧化鋁之混合物，而第二金屬氧化物顆粒為氧化鋁。

【0015】 根據本發明中的一方面，顆粒組成物中的結合劑選自熱

塑性聚合物、熱固性聚合物和雙成分聚合 (two-component polymerisation) 結合劑。根據本發明中的一方面，顆粒組成物中的氧化鋁顆粒為白剛玉 (white fused alumina, WFA) 顆粒及聚集物。

【0016】 根據本發明，將結合劑加入顆粒組成物中以於組成物中形成聚集物，此聚集物具有第二金屬氧化物顆粒的核心和包括第一金屬氧化物顆粒的披覆層。

【0017】 根據本發明中的一方面，顆粒組成物可更包括礦化劑顆粒作為披覆層的一部分，其中此礦化劑顆粒選自由 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 所組成的族群。

【0018】 根據本發明中的一方面，此顆粒組成物可更包括一種以上的乾燥劑，例如是無水硫酸鎂 (anhydrous magnesium sulphate, $MgSO_4$)、氧化硼 (boron oxide, B_2O_3)、不定形矽膠 (amorphous silica gel, SiO_2)、黃原膠 (xanthan gum)、丙烯酸或甲基丙烯酸。

【0019】 本發明的另一部分是一種用於形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的乾燥可振混合物的顆粒組成物的製造方法，包括在混合器中以需求的量混合顆粒材料和結合劑的步驟。

【0020】 本發明的另一部分是根據本發明中的一方面的顆粒組成物的用途，其提供 DVM 來製造單片耐火產品，像是冶金桶上的單片耐火內襯。

【0021】 可以理解的是以下的敘述只指涉本發明的示範例而申請專利範圍並不以此為限。

【圖式簡單說明】

【0022】 無

【實施方式】

【0023】 如本揭露所述，任何被描述為形成顆粒組成物的一部分的顆粒可以自由運動的顆粒，或是成為顆粒聚集物的一部分（例如在其他顆粒上的披覆層的一部分）的形式存在。

【0024】 根據附屬的申請專利範圍，本發明提供了一種用在乾燥可振混合物以形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石的顆粒組成物，其中包含耐火組成物，像是用在冶金桶內襯的耐火單片材料。根據本發明，所述顆粒組成物可以自身形成 DVM，或所述顆粒組成物可以是包含其他成分的 DVM 中的一部分。

【0025】 DVM 被使用在工業應用上的耐火內襯上，像是在用來熔化和/或裝載金屬的冶金桶中（無心感應電爐（coreless induction furnace））。一般來說，DVM 沿著冶金桶的內壁設置，且例如用機械震動工具來機械壓實。經壓實的 DVM 穩定性已足夠用來形成綠陶瓷內襯（green ceramic lining）。綠陶瓷內襯接著在使用冶金桶的過程中被燒結，意即加入例如是溫度在 1600°C 以上的熔融鐵或鋼。因此，燒結陶瓷內襯以形成燒結耐火內襯的步驟可以在冶金

桶一般的使用中完成。

【0026】 使用和形成耐火內襯之尖晶石在實際操作上被一些具體條件所限制:

【0027】 爲了使 DVM 能適於用來形成耐火組成物，經歷實的乾燥混合物的密度必須愈高愈好。換句話說，混合物的緊密程度必須高而粒間的孔隙度低。要在壓實或振動後達到高緊密度需要最佳化 DVM 的顆粒大小分布，包括得到細或極細粉末和較大聚集物之間的正確平衡。然而，細粉末的總體積有上限，這是由於顆粒直徑爲 0.1 mm 以下的細粉末過量時會導致設置和壓實 DVM 變得費時和無效率。

【0028】 爲了在壓實和加熱/燒結形成尖晶石用的 DVM 後得到具有良好熱循環耐受性（thermal cycling resistance）的單片耐火內襯，使用的氧化鎂顆粒不能太粗。氧化鎂的熱膨脹係數高於氧化鋁的熱膨脹係數，使得當對存有顆粒較大的氧化鎂顆粒的 DVM 進行加熱時，顆粒較大的氧化鎂顆粒會膨脹並產生壓力於周圍耐火微結構而形成裂縫，使其無法安置。

【0029】 在鍛燒/燒結後的耐火內襯中有自由未反應氧化鎂的存在是不利的，因爲(a)前述的熱特性，但又因爲(b)比起自由氧化鋁或尖晶石，自由氧化鎂容易和爐渣起化學反應，特別是包含爐渣的二氧化矽。因此在一方面讓氧化鎂在顆粒組成物中的比率不致過量（否則將導致未反應氧化鎂存在在鍛燒後的產物中），在另一方

面讓尖晶石儘可能在具有形成尖晶石用的 DVM 製成的內襯的冶金裝置開始鍛燒/燒結的過程時在最低的溫度下形成，讓未反應的顆粒氧化鎂沒時間和爐渣反應。

【0030】最後，氧化鎂有很強的親水性，不論是液態或氣態，並和水反應形成氫氧鎂石（brucite）。在形成尖晶石用的 DVM 中的氧化鎂可能在 DVM 設置前或工作時發生水合反應。水合氧化鎂的存在對 DVM 的最終性能有極不良的影響。如果氧化鎂的水合反應在 DVM 設置前發生，則水合氧化鎂顆粒周圍形成的片狀水合氧化鎂結構會在 DVM 中形成結塊，使得設置無法順利進行，或降低壓實或振動後的緊密程度。如果氧化鎂的水合反應在 DVM 設置後發生，則會造成內襯出現裂縫。這是由於氧化鎂轉化為氫氧鎂石伴隨著高度體積擴張。再者，氧化鎂轉化為氫氧鎂石也會造成氧化鎂顆粒的比表面積（specific surface area）大幅擴張，因而影響尖晶石形成的動力學，使其變得太快或劇烈，造成內襯在尖晶石形成的過程中出現裂縫。

【0031】由於這些原因，先前技術中用於形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石的 DVM 配方是氧化鋁類的混合物，其包括約 15 wt% 的氧化鎂，其顆粒大小分布為所有的氧化鎂顆粒的直徑皆為 2 mm 以下。然而，用以形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石之氧化鋁和氧化鎂的化學計量比為 71.8 wt%：28.2 wt%。

【0032】根據本發明，提供一種化學計量比為或接近氧化鋁和氧

化鎂的比例之用作形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的 DVM 的顆粒組成物是可能的，因而使形成具有尖晶石含量高於先前技術之尖晶石含量的耐火單片材料也成為可能。

【0033】 根據本發明所述的顆粒組成物，至少一部分的細顆粒為披覆在較粗顆粒和聚集物表面上的披覆層的一部分。舉例來說，至少一部分的氧化鎂和氧化鋁細顆粒為披覆在較粗氧化鋁顆粒和聚集物表面上的披覆層的一部分。這解決了 DVM 中太多”自由”小顆粒使設置和壓實 DVM 變得無效率的問題。事實上，根據本發明，在形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的 DVM 中包含較大量的細顆粒而不遇到傳統作法的 DVM 整體顆粒大小分布的壞處是可能的。

【0034】 更進一步來說，細氧化鎂顆粒一般來說由於具有高比表面積而容易水合，但當細氧化鎂顆粒是披覆層的一部分時，細氧化鎂顆粒是部分或完全被結合劑所包覆而不再容易和空氣中的水起反應形成氫氧鎂石，此使得根據本發明的 DVM 表現出更好的耐久性和可靠性、改善的儲存容量、使生產、處理和運送此材料更加容易、並因此減少形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石耐火物的整體成本。

【0035】 使細氧化鎂和/或氧化鋁顆粒作為披覆在粗氧化鋁和氧化鎂顆粒表面上的披覆層的一部分也提供在尖晶石形成前顆粒間的近距離接觸，因而提升加熱時尖晶石形成的反應。在最終氧化鋁-氧化鎂耐火產物形成的過程中，加熱/燒結步驟效率的提升也能由



在粗氧化鋁顆粒表面上披覆有細氧化鎂和氧化鋁顆粒的方式來達成。這更進一步表現了安全使用粗氧化鎂顆粒的可能性，這到目前為止由於尖晶石形成反應中不利的動力學以及未反應氧化鎂會和爐渣反應而被認為不可能。事實上，根據本發明，尖晶石形成反應的整體動力學被提升了，一方面是因為粗氧化鎂顆粒和較細顆粒間產生的近距離接觸，另一方面則是因為在燒結步驟中尖晶石較快速地形成，使得有效地在燒結過程早期就保護粗氧化鎂顆粒於耐火內襯中，使其不和爐渣接觸。就冶金桶的耐火內襯而言，加入熔融金屬以形成期望尖晶石位相的過程被加速了，因而降低爐渣和氧化鎂在最終產物形成前反應的風險。

【0036】 本文中所揭露的氧化鋁顆粒可以是領域中具有通常知識者所熟知適合用於形成尖晶石的任何種類的氧化鋁。在一實施例中，欲被披覆的氧化鋁顆粒選自具有至少 60 wt%氧化鋁的鋁酸鹽水泥熟料（*alumina cement clinker*）/鋁酸鈣聚集物，和/或具有至少 70 wt%氧化鋁的矽酸鋁顆粒。

【0037】 根據本發明可使用領域中具有通常知識者所熟知的大範圍的結合劑。結合劑可以選自熱塑性結合劑、熱固性結合劑和液體（例如是多成分液體）反應結合劑。結合劑可例如是選自包括纖維素、乙酸丁酸纖維素、醇酸、酚類結合劑、聚酯結合劑（像是聚己內酯或聚乙烯對苯二甲酸酯）、烯類聚合物（像是聚丁二烯、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)、聚氨酯結合劑、環氧類結合劑、聚碳酸結合劑、丙烯酸系(如 PMMA)、聚醯胺、有 20 個以上碳原子的直鏈烴、芳香烷(aromatic alkane)、乙二醇(像是 PEG 1000)、聚乳酸或聚乙醯胺的族群。此液體(例如是多成分液體)反應結合劑可例如是選自包括醇酸(可加入鈷類催化劑來調整交聯速度(reticulation speed))、酚類(可加入催化劑)、聚酯(可加入催化劑)、聚氨酯(因溼氣或因加入如聚醇類的第二液體成分和存在如胺類的催化劑使聚異氰酸酯交聯)或環氧物(由於如胺類之第二液體成分的存在而交聯)的族群。替代的結合劑有鋁酸鈣水泥、多醣、鹼土金屬氧化物和氫氧化物、二氧化矽、纖維素及其衍生物、澱粉、聚羧酸、鎂或鈉的木質磺酸鹽、例如硫酸鎂的鎂鹽、以及其混合物。

【0038】 在本發明中特別偏好使用的結合劑是醇酸、有 20 個以上碳原子的直鏈碳氫化合物、乙二醇(像是 PEG 2000)、酚類結合劑和環氧類結合劑。

【0039】 本發明的顆粒組成物更包括細礦化劑顆粒作為披覆層的一部分。這些礦化劑適用來提升在設置後的經壓實 DVM 混合物燒結時期尖晶石形成的速度和/或減少尖晶石形成所需要的燒結溫度。合適的礦化劑為領域中具有通常知識者所熟知，且可選自由 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 所組成的族群。

【0040】 根據本發明，顆粒組成物中的經披覆的顆粒可由以下的方式製造：

【0041】 此整體概念是基於使用液體結合劑使較細顆粒凝聚以在欲被披覆的較大顆粒的周圍形成披覆層。此液體結合劑在披覆過程中固化，以使較細顆粒永久固定於較大顆粒周圍而提供抗磨耗性。因此重要的一點是結合劑在混合過程開始時為液體而當混合過程結束時為固體。

【0042】 在使用熱塑性聚合物和熱固性聚合物為結合劑時，在混合過程中藉由將溫度降至低於結合劑的融化溫度或轉變溫度來使液體轉變為固體。當使用液體反應結合劑時（雙成分結合劑），則由雙成分結合劑的成分的聚合反應來使液體轉變為固體。

【0043】 根據一種可能性，將欲被披覆的顆粒加入允許粒徑 0.5 mm 到 15 mm 的顆粒均相混合(homogeneous mixing)的混合器中，接著加熱，加入結合劑，加入用以形成最終經披覆的顆粒上的披覆層的一部分的顆粒，然後在混合過程中逐漸降溫。或者，欲被披覆的顆粒和/或結合劑可以在加入混合器前預加熱，而在混合過程中不做其他加熱，使混合物自然降溫。持續進行混合到因混合器降溫導致結合劑固化為止，由此獲得經披覆的顆粒。

【0044】 根據一種可能性，將欲被披覆的顆粒加入允許粒徑 0.5 mm 到 15 mm 的顆粒均相混合的混合器中，接著加入雙成分結合劑中的第一成分（或多成分結合劑中的一種或多種成分）。開始混

合，然後在混合過程中加入用以形成最終經披覆的顆粒上的披覆層的一部分的顆粒，以及雙成分結合劑中的第二成分（或多成分結合劑中的剩餘成分）。持續進行混合到由於成分間的反應造成的結合劑固化為止，然後得到經披覆的顆粒。

【0045】 由此得到的經披覆顆粒也形成本發明中的一部分。

【0046】 在最終 DVM 產物的製造過程中，有所需性質（未經披覆氧化鋁/氧化鎂、經披覆氧化鋁/氧化鎂）和顆粒大小的顆粒被結合起來。更進一步，當根據本發明的顆粒組成物被用在最終 DVM 產物的形成時，可再加入其他添加物。這些添加物可以是礦化劑顆粒，選自由 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 所組成的族群。添加物也可以包括具有高親濕性的乾燥劑，例如無水硫酸鎂（ $MgSO_4$ ）、氧化硼（ B_2O_3 ）、不定形矽膠（amorphous silica gel, SiO_2 ）、黃原膠（xanthan gum）、丙烯酸或甲基丙烯酸。另外的添加物可以包括其他結合劑，在 DVM 中作為自由顆粒。在這實施例中，所述其他結合劑並不構成 DVM 中顆粒上的披覆層的一部分，而是用來增加在燒結前經壓實 DVM 的機械強度。所述其他結合劑可以有和根據本發明之顆粒組成物中用以形成顆粒披覆層的結合劑相同的性質。所述其他結合劑也可以選自 B_2O_3 、硼酸（boric acid, $B(OH)_3$ ）、或磷酸鹽混合物。

【0047】 在根據本發明的另一顆粒組成物形成方法中，用以形成

披覆層的一部分的顆粒在水相懸浮液中和結合劑進行預混合。在此情況下，將欲被披覆的顆粒加入混合器中然後開始混合。製備一種水性懸浮液(water-based suspension)，其包括 50 wt%到 89.9% wt%之用以形成披覆層的一部分的顆粒(如氧化鋁和/或氧化鎂)，0.1 wt%到 5 wt%的結合劑以及 10 wt%到 50 wt%的水。將所述懸浮液加入混合器中，並在混合過程中逐漸降溫。在這實施例中，需要水溶性或水分散性(water-dispersable)的結合劑，其可以選自由鋁酸鈣水泥、多醣、鹼土金屬氧化物和氫氧化物、二氧化矽、纖維素及其衍生物、澱粉、聚羧酸、鎂或鈉的木質磺酸鹽、例如硫酸鎂的鎂鹽、以及其混合物所組成的族群。在一實施例中，加入水性懸浮液前的混合器溫度可以介於 150°C 到 500°C 之間。或者，可以在加入水性懸浮液之後將混合器的溫度加熱到介於 150°C 到 500°C 之間。在另一實施例中，混合器的溫度可以在加入水性懸浮液後逐漸降低。

【0048】 最後，本發明可以提供氧化鎂含量高於習知配方之氧化鎂含量的形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的 DVM，因此可使 DVM 有化學計量比或接近化學計量比的成分組成，藉此改善在最終燒結單片耐火產物中的尖晶石形成。

【範例】

【0049】 製備根據本發明之三種用於形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的乾燥可振混合物的顆粒組成物，並將其與習知混合物比較。藉

由將表 1 所示的成分混合來製備前述組成物，以得到根據本發明的組成物（範例 1、2 和 3）和兩種習知組成物（比較範例 1 和 2）。

表 1

範例 No.	範例 1	範例 2	比較範例 1	範例 3	比較範例 2
WFA (3 mm -6 mm)	12	0	12	7	7
WFA (1 mm -3 mm)	0	0	35	30	30
WFA (0.5 mm -1 mm)	15	15	15	10	10
WFA (≤ 0.5 mm)	0	0	16	16	16
WFA (≤ 0.045 mm)	23	23	7	17	17
MgO (3 mm -6 mm)					5
MgO (1 mm -3mm)					5
MgO (0.5 mm -1 mm)					5
MgO (≤ 0.5 mm)	15	15	0		
MgO (≤ 0.045 mm)	0	0	15	5	5
MgO 披覆的 WFA (3 mm -6 mm)	0	12	0		
MgO 披覆的 WFA (1 mm -3 mm)	35	35	0		
Al ₂ O ₃ 披覆的 MgO (3 mm -6 mm)				5	
Al ₂ O ₃ 披覆的 MgO (1 mm -3 mm)				5	
Al ₂ O ₃ 披覆的 MgO (0.5 mm -1 mm)				5	
總量	100	100	100	100	100
MgO 的總量	21.72	24.02	15	16.43	20
Al ₂ O ₃ 的總量	76.95	74.19	85	82.85	80
結合劑的總量	1.33	1.79	0	0.72	0

所有值皆表示總組成物的重量百分率

【0050】 範例 1 和 2 的氧化鎂披覆的氧化鋁顆粒由以下方式得到。將 40 公斤的氧化鋁（白剛玉（white fused alumina, WFA）；粒徑分布=1 mm 到 6 mm， $d_{50}=3$ mm；由 Treibacher Schleifmittel 取得）加到加熱的混合器（型號為 Eirich E08VAC）。混合開始於加熱到 120°C，然後在混合過程中加入結合劑（1.97 公斤的聚乙二醇，從 Aldrich Chemicals 取得）。於固定溫度下持續進行混合直到所有的結合劑融化為止。接著，在混合時加入 9.97 公斤的氧化鎂（海水重燒氧化鎂（sea water dead burned magnesia）nedMag 99®，顆粒粒徑從 0 mm 到 0.045 mm）。加熱停止後持續進行混合直到內容物溫度達到 30°C，得到氧化鎂披覆的氧化鋁顆粒。所得之氧化鎂披覆的氧化鋁顆粒最終包括 77 wt%的氧化鋁、19.2 wt%的氧化鎂和 3.8 wt%的結合劑。

【0051】 範例 3 的氧化鋁披覆的氧化鎂顆粒如下面所述方式取得。將 40 公斤的氧化鎂（海水重燒氧化鎂 nedMag 99®，粒徑分布=1 mm 到 6 mm， $d_{50}=3$ mm）加到加熱的混合器（型號為 Eirich E08VAC）。混合開始於加熱到 120°C，然後在混合過程中加入結合劑（2.52 公斤的聚乙二醇，從 Aldrich Chemicals 取得）。於固定溫度下持續進行混合直到所有的結合劑融化為止。接著，在混合時加入 9.97 公斤的氧化鋁（粒徑大小為 0 mm 到 0.045 mm 的白剛玉，由 Treibacher Schleifmittel 取得）。加熱停止後持續進行混合直到

內容物溫度達到 30°C，得到氧化鋁披覆的氧化鎂顆粒。所得之氧化鋁披覆的氧化鎂顆粒最終包括 76.2 wt%的氧化鎂、19.0 wt%的氧化鋁和 4.8 wt%的結合劑。

【0052】 要注意的是，比較範例 2 的配方並不是切合實際的配方，由於此配方所得的 DVM 組成物缺少包括粗氧化鎂。

【0053】 將所得的前述配方作為 DVM。根據 EN 1402 第五部分第六段”從搗製材料 (ramming material) 製備試件的製備方法，其中在使用搗砂桿 (sand rammer) 壓實前添加到 DVM 的液體為 2%液態石蠟”來製備經壓實的 DVM 樣本。所獲得的經壓實樣本接著進行測試。測試結果如表 2 所示:

表 2

範例 No.	範例 1	範例 2	比較範例 1	範例 3	比較範例 2
壓實速度 (s)	42	43	48	42	47
顆粒間孔隙度 (%)	21	20.5	20	20.6	20
未反應氧化鎂 (wt%)	12	13	9	9	14
Al ₂ O ₃ -MgO 尖晶石 (wt%)	40	48	20	40	21
DVM 中的水合氧化鎂 (wt%)	0.2	0.3	1.5	0.3	0.7
初始會進行水合之 MgO 的比率 (wt%)	1	1	10	1.5	3.5
觀測到的裂縫程度	無	無	無	中等	非常高
耐火內襯被磨損的最大厚度 (mm)	15	13	23	19	29
經磨損的內襯表面積	667	632	1049	882	1432

(mm ²)					
--------------------	--	--	--	--	--

【0054】 對各種的最終 DVM 和單片內襯進行如下的特性測量：

【0055】 壓實速度 (s)：在壓實後五分鐘，達成 80%最終視密度 (apparent density) 的所需振動時間。

【0056】 顆粒間孔隙度 (%)：振動 DVM 五分鐘 (恆定振幅 0.5 mm、頻率 50 Hz 和振動方向) 然後測量經壓實的 DVM 的視密度。接著，顆粒間孔隙度以比較 DVM 的視密度和個別原料 (raw material) 的容積密度 (bulk density) 來計算。

【0057】 對經壓實的 DVM 進行五小時且 1500°C 高溫的鍛燒後以 X 光繞射分析來評估未反應氧化鎂 (%) 和氧化鋁-氧化鎂尖晶石 (%)。

【0058】 在測量 200 克到 220 克未經壓實的 DVM 樣本的溼度的量 (150°C 乾燥 24 小時後失去的重量)，接著燃燒損失 (loss on ignition) 的量 (10 小時 1050°C 後的重量損失) 之後經由計算來評估 DVM 中的水合氧化鎂 (wt%)，其中所述未經壓實的 DVM 樣本起初處於以下環境條件：60°C/90%的相對溼度下經歷 48 小時。藉此計算水合氧化鎂對原本存在氧化鎂的比率。

【0059】 裂縫程度以以下方式評估：經壓實的 DVM 樣本在大氣中 1500°C 下鍛燒 5 小時，根據以下加熱時間表：加熱速度 100°C/小時，從室溫加熱到 1500°C；在 1500°C 下停滯五小時，以火爐的自然冷卻速率冷卻至室溫 (約 24 小時)。此熱處理使經壓實的 DVM

樣本自由膨脹。這表示經壓實的 DVM 可能熱膨脹或熱收縮也能因尖晶石的形成而永久膨脹。當 DVM 作為內襯被設置於火爐中時，由於位在空間受限的環境而不能自由膨脹。樣本的裂縫程度以肉眼估算並以以下標準報告：“無”：沒有裂縫可以被看到；“中等”：肉眼可見有些裂縫，但樣本保持完整；“高”：裂縫可見，有些原先樣本的部分從中脫離；“非常高”：樣本完全毀壞並分裂成數塊。

【0060】 耐火內襯被磨損的最大厚度 (mm) 和經磨損內襯的表面積 (mm^2) : DVM 用於一小型無心感應爐 (容量 15 公斤)，其在 5 kHz 到 50 kHz 和 10 kW 到 25 kW，平均溫度 1650°C 下操作 10 小時，且熔融鋼和爐渣。所設置的內襯的初始厚度為 50 mm。將鋼和爐渣以 2 小時為間隔移除又加入重覆四次。在冷卻後，垂直加熱表面 (內部表面) 切下耐火內襯，然後測量內襯最大的損失厚度 (磨損厚度)，以及經磨損區域的總體表面積 (global surface)。

【0061】 表 2 所示的結果展現出在所有評估數據上的顯著進步。

【符號說明】

【0062】 無。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：103116865

※ 申請日：103.5.13

※IPC 分類：C04B 35/101, 35/107

【發明名稱】 顆粒組成物、其製造方法及其用途

PARTICULATE COMPOSITION, ITS PRODUCING
METHOD AND ITS USE

【中文】

本發明是關於使用在形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的乾燥可振混合物中的顆粒組成物。基於所述組成物的總重，所述組成物包括 95 wt%到 99.9 wt%的氧化鋁顆粒及氧化鎂顆粒的混合物；和 0.1 wt%到 5 wt%的結合劑；其中上述氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物中的至少一部分顆粒在顆粒組成物中作為其他顆粒表面上的顆粒披覆層。本發明更是有關於所述組成物的製造方法及用途。

【英文】

The present invention relates to particulate compositions for use in alumina-magnesia spinel forming dry vibratable mixtures, the composition comprising, based on the total weight of the particulate composition, 95 to 99.9 wt% of a mixture of particulate Al_2O_3 and particulate MgO ; and 0.1 to 5 wt% binding agent; wherein at least a portion of the particles of said mixture of particulate Al_2O_3 and particulate MgO is present in the particulate composition as a coating of particles on the surface of other particles. The invention

further relates to methods of production of said compositions as well as their uses.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

106-09-15

申請專利範圍

1. 一種顆粒組成物，用於形成氧化鋁-氧化鎂尖晶石用的乾燥可振混合物，所述顆粒組成物包括：基於所述顆粒組成物的總重，

95 wt%到 99 wt%的氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物；以及
0.1 wt%到 5 wt%的結合劑；

其中所述氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物中的至少一部分顆粒在所述顆粒組成物中作為其他顆粒表面上的披覆層，以及其中所述結合劑選自熱塑性結合劑、熱固性結合劑和液體反應結合劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的顆粒組成物，其中所述顆粒組成物具有以下顆粒大小分布：

所述顆粒組成物的 35 wt%到 65 wt%為顆粒直徑為 1 mm 以上的顆粒；

所述顆粒組成物的 45 wt%到 75 wt%為顆粒直徑為 0.5 mm 以上的顆粒；

所述顆粒組成物的 65 wt%到 95 wt%為顆粒直徑為 0.045 mm 以上的顆粒；

平衡由所述結合劑來達成；

其中至少一部分的所述顆粒組成物為選自氧化鋁、氧化鎂或兩者且顆粒直徑為 0.25 mm 以下的第一金屬氧化物顆粒，所述第一金屬氧化物顆粒在所述顆粒組成物中作為在選自氧化鋁和氧化

106-09-15

鎂且顆粒直徑為 0.5 mm 以上的第二金屬氧化物顆粒上的所述披覆層的一部分。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的顆粒組成物，其中所有顆粒直徑為 0.25 mm 以下的所述第一金屬氧化物顆粒作為在顆粒直徑為 0.5 mm 以上的所述第二金屬氧化物顆粒表面上的金屬氧化物顆粒的所述披覆層的一部分。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的顆粒組成物，其中部分或所有顆粒直徑為 0.25 mm 以下的所述第一金屬氧化物顆粒為顆粒直徑是 0.045 mm 以下的顆粒。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述的顆粒組成物，其中所述第一金屬氧化物顆粒為氧化鋁或氧化鋁和氧化鎂的混合物，而所述第二金屬氧化物顆粒為氧化鎂。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述的顆粒組成物，其中所述第一金屬氧化物顆粒為氧化鎂或氧化鎂和氧化鋁的混合物，而所述第二金屬氧化物顆粒為氧化鋁。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的顆粒組成物，其中所述液體反應結合劑的液體為多成分液體。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的顆粒組成物，其中所述顆粒組成物中的氧化鋁為白剛玉。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的顆粒組成物，更包括礦化劑顆粒作為所述披覆層的一部分，所述礦化劑顆粒選由 B_2O_3 、 V_2O_5 、

106-09-15

TiO₂、Y₂O₃、Fe₂O₃、CaO、NaCl、AlCl₃、MgCl、LiF、ZnF₂、BaF₂、CaF₂所組成的族群。

10. 一種如申請專利範圍第 1 項到第 9 項中任一項所述的顆粒組成物的製造方法，包括以下順序的步驟：

(i) 提供 95 重量份到 99 重量份的氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物，及 1 重量份到 5 重量份的熱塑性或熱固性結合劑；

(ii) 加入欲被披覆的顆粒至混合器中；

(iii) 開始混合操作；

(iv) 加入所述熱塑性或熱固性結合劑到所述混合器中；

(v) 加入用以形成所述披覆層的一部分的顆粒到所述混合器中；

(vi) 逐漸降低所述混合器的溫度至低於所述熱塑性或熱固性結合劑的熔點或轉變點；

其中，在步驟(vi)之前，所述混合操作是在高於所述熔點或轉變點的溫度下執行。

11. 一種如申請專利範圍第 1 項到第 9 項中任一項所述的顆粒組成物的製造方法，包括以下順序的步驟：

(i) 提供的 95 重量份到 99.9 重量份的氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物，及 0.1 重量份到 5 重量份的雙成分結合劑；

(ii) 加入欲被披覆的顆粒至混合器中；

(iii) 開始混合操作；

106-09-15

- (iv) 加入所述雙成分結合劑的第一成分至所述混合器中；
- (v) 加入用以形成所述披覆層的一部分的顆粒到所述混合器中；
- (vi) 加入所述雙成分結合劑的第二成分至所述混合器中。

12. 一種如申請專利範圍第 1 項到第 9 項中任一項所述的顆粒組成物的製造方法，包括以下順序的步驟：

(i) 提供(a)氧化鋁顆粒和氧化鎂顆粒的混合物，及(b)水性懸浮液，所述(b)水性懸浮液包括 50 wt%到 89.9 wt%的用以形成所述披覆層的一部分的顆粒，0.1 wt%到 5 wt%的結合劑和 10 wt%到 50 wt%的水；

- (ii) 加入欲被披覆的顆粒至混合器中；
- (iii) 開始混合操作；
- (iv) 加入所述水性懸浮液至所述混合器中；
- (v) 逐漸降低所述混合器的溫度至低於 100°C。

13. 如申請專利範圍第 10 項到第 12 項中任一項所述的顆粒組成物的製造方法，其中

所提供的顆粒組成物的 35 wt%到 65 wt%為顆粒直徑為 1 mm 以上的顆粒；

所提供的顆粒組成物的 45 wt%到 75 wt%為顆粒直徑為 0.5 mm 以上的顆粒；

所提供的顆粒組成物的 65 wt%到 95 wt%為顆粒直徑為 0.045

mm 以上的顆粒；

使得至少一部分所形成的顆粒組成物為選自氧化鋁、氧化鎂或兩者且顆粒直徑為 0.25 mm 以下的第一金屬氧化物顆粒，所述第一金屬氧化物顆粒在所述顆粒組成物中作為在選自氧化鋁和氧化鎂且顆粒直徑為 0.5 mm 以上的第二金屬氧化物顆粒上的披覆層的一部分。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述的顆粒組成物的製造方法，其中所述第一金屬氧化物顆粒為氧化鋁，而所述第二金屬氧化物顆粒為氧化鎂。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述的顆粒組成物的製造方法，其中所述第一金屬氧化物顆粒為氧化鎂，而所述第二金屬氧化物顆粒為氧化鋁。

16. 一種如申請專利範圍第 1 項到第 9 項中任一項所述的顆粒組成物的用途，其用於製造乾燥可振混合物組成物，其中所述顆粒組成物更包括一種以上的乾燥劑、和/或一種以上的其他結合劑，所述其他結合劑選自熱塑性聚合物、熱固性聚合物、雙成分聚合結合劑、 B_2O_3 、硼酸和磷酸鹽混合物。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述的顆粒組成物的用途，其中所述乾燥劑為無水硫酸鎂 ($MgSO_4$)、氧化硼 (B_2O_3)、不定形矽膠 (SiO_2)、黃原膠 (xanthan gum)、丙烯酸或甲基丙烯酸。

further relates to methods of production of said compositions as well as their uses.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。