

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036185**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.12

(51) Int. Cl. **C04B 28/10** (2006.01)
C04B 28/30 (2006.01)

(21) Номер заявки
201891244

(22) Дата подачи заявки
2016.11.29

(54) **ОГНЕУПОРНЫЙ МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ ЦЕМЕНТ**

(31) **15197374.0**

(56) **US-A-3923534**

(32) **2015.12.01**

(33) **EP**

(43) **2018.11.30**

(86) **PCT/EP2016/079082**

(87) **WO 2017/093222 2017.06.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЕРНЕО (FR)

(72) Изобретатель:
Бугайски Ежи (AT)

(74) Представитель:
Воробьева Е.В., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к гидравлически и химически связывающему огнеупорному цементу, который включает компонент каустического оксида магния, имеющего удельную площадь поверхности по БЭТ по меньшей мере $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, и компонент карбоновой кислоты, причём компонент карбоновой кислоты состоит по меньшей мере из одной карбоновой кислоты, которая только слегка растворима в воде и/или имеет низкую скорость растворения в водных растворах, и компонент карбоновой кислоты способен давать по меньшей мере одну растворимую магниевую соль при контакте указанного цемента с водой. Также изобретение относится к соответствующему огнеупорному материалу, содержащему магниезиальный цемент, и его использованию для изготовления изделий, применяемых в различных отраслях промышленности.

036185

B1

036185
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к огнеупорному, гидравлически и химически связывающему магнезиальному цементу для огнеупорных изделий, содержащих указанный цемент, и промышленному применению указанного цемента и указанных огнеупорных изделий.

Известный уровень техники

Гидравлически-химические вяжущие и огнеупорные свойства магнезиального цемента в соответствии с настоящим изобретением наиболее очевидны при сравнении с современными цементами. Известные цементы, такие как портландцементы или алюминатно-кальциевые цементы, и их многочисленные модификации являются типичными гидравлическими вяжущими веществами или гидравлическими вяжущими. Они схватываются и отверждаются в результате химических реакций цементного клинкера с водой и образования основных связующих фаз, таких как гидраты силиката кальция, этtringит, браунмиллерит и гидраты алюмината кальция, соответственно. Алюминатно-кальциевые цементы в основном используются для огнеупоров и керамики. Однако присутствие извести в алюминатно-кальциевых цементах понижает огнестойкость оксида алюминия или основных огнеупорных изделий. Разработаны гидравлические цементы без извести, так называемый гидратируемый оксид алюминия, и его используют для получения корунда, алюминиевой шпинели, силикатов алюминия и реже основных огнеупоров.

В отличие от гидравлических цементов, используемых для низкотемпературных применений, существует несколько требований к эффективным огнеупорным и керамическим цементам. Наиболее важными признаками являются

связывание не только при температуре окружающей среды, но и в температурном диапазоне, близком к температуре, при которой происходит образование керамических связей;

высокая чистота или загрязнение только такими составляющими, которые не уменьшают огнеупорность или прочность при высокой температуре;

небольшое количество и нетоксичные выбросы при нагревании;

фазовый состав, обеспечивающий стабильность объема при циклическом нагреве и охлаждении.

Другие известные вяжущие вещества, используемые среди других для огнеупоров, в основном состоят из растворимых силикатов, кварцевой пыли, фосфатов и органических полимеров или смол. Такие вяжущие вещества могут включать оксид магния в качестве ускорителя или даже в качестве основного компонента матрицы и/или агрегатов.

Щелочные силикаты, то есть растворимое стекло, представляют другую группу химических вяжущих для керамики и огнеупоров. К сожалению, продукты, связанные щелочными силикатами, имеют лишь незначительную огнеупорность и химическую стойкость, например, шлаки, поэтому они в основном используются для нанесения торкрет-бетона или ремонтных смесей, но не для постоянной или заменяемой футеровки для высокой температуры.

Фосфаты широко используются в качестве химических вяжущих для основных и на основе оксида алюминия огнеупоров и керамики. Однако твердение при температуре окружающей среды часто замедляется, поэтому часто необходимо применение повышенной температуры или примеси добавок, например, одного или нескольких гидравлических вяжущих. Также огнестойкость продуктов, связанных фосфатом, не всегда является удовлетворительной. Кроме того, содержание фосфата в огнеупорной футеровке металлургических печей может отрицательно влиять на чистоту продуктов, таких как, например, сталь.

Гидравлические свойства извести и оксида магния при низкой температуре, в частности, с небольшим размером частиц и/или кальцинированной извести или оксида магния, как правило, известны из учебников и изданий энциклопедий. Ни одно из двух соединений не может использоваться отдельно как гидравлический цемент по следующим причинам:

Гидроксид кальция, продукт гидратации извести, имеет определенную растворимость и растворяется в избытке воды, что приводит к снижению прочности.

Очень мелко измельченный оксид магния или оксид магния, кальцинированный при низкой температуре, обычно получаемый путем прокалывания гидроксида магния или карбоната магния, очень быстро гидратируется, образуя почти нерастворимый гидроксид магния, так называемый брусит. Неконтролируемое схватывание приведет также к ухудшению механических свойств конечного продукта. Гидратация оксида магния значительно увеличивается за счет содержания свободной извести в MgO. Одной из существенных проблем связывания оксида магния в соответствии с реакцией $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ является значительное увеличение объема, обычно около 45-55%, часто около 50-51%, что приводит к тенденции к растрескиванию, другим дефектам при схватывании и сушке. Это свойство может особенно отрицательно сказаться на основных огнеупорах из цементов на основе оксида магния, поскольку гидроксид магния, образующийся при гидратации цемента, может действовать в качестве зародышей брусита, ускоряя гидратацию матрицы и агрегатов на основе оксида магния. Разложение брусита во время нагрева, сопровождающееся обычно уменьшением объема на 45-55%, как правило 50-51%, было бы существенным недостатком огнеупоров и керамики, связанных чисто магнезиальным цементом.

Наиболее часто используемыми магнезиальными цементами являются так называемые цементы Сореля, основой которых является реакционноспособный оксид магния и магниевые соли, такие как

сульфаты и/или хлориды, и которые образуют матрицу вяжущего за счёт оксихлоридов и/или оксисульфатов магния. US 2005103235 описывает свойства и недостатки цементов Сореля. Однако цементы Сореля менее подходят для огнеупорных и высокотемпературных применений из-за потери прочности и вредных выбросов во время нагрева.

Цементы, описанные в US 2005103235, оказались непригодными для огнеупорных применений, природа связывания является исключительно гидравлической и основным вяжущим является брусит. Кроме того, известные флюсы и минерализаторы, которые как известно уменьшают огнеупорность, используются для кальцинации и размолотый реакционноспособный оксид магния является основным компонентом цементов. По этой причине для достижения приемлемого времени схватывания необходимы ускорители схватывания.

DE 1471297 раскрывает и заявляет огнеупорный материал, который содержит цементирующую смесь непластичного, мелкодисперсного оксида магния и 0,1-15% алифатической гидрокситрикарбонной кислоты, предпочтительно лимонной кислоты или её соли. Однако в данной области техники известно, что использование оксида магния с высокой удельной площадью поверхности вместе с хорошо растворимой, сильно комплексуемой органической кислотой, такой как лимонная кислота, после смешивания с водой вызывает значительные трудности со временем схватывания и ухудшает реологические и конечные механические свойства конечного продукта.

Аналогично, US 3923534 раскрывает схватывающуюся на холоду огнеупорную композицию, включающую оксид магния с низкой реакционной способностью с площадью поверхности менее 2 м²/г, и анионы карбонной кислоты, такой как лимонная кислота, которые входят в состав вяжущего водорастворимого комплекса фосфата алюминия. Однако, как указано выше, использование хорошо растворимой в воде органической кислоты, такой как лимонная кислота, повлечёт за собой различные нежелательные побочные эффекты. Некоторые недостатки фосфатных вяжущих для огнеупоров уже были изложены ранее.

В EP 1953487 раскрыт огнеупорный материал, состоящий из известных исходных огнеупорных материалов, в том числе сильно обожжённый и расплавленный оксид магния, связанный термически активированным вяжущим, являющимся карбонной кислотой, в частности гидроксикарбонной кислотой, или смесью различных карбонных кислот. Однако раскрытый огнеупорный материал, используемый для футеровки металлургических сосудов, не является гидравлическим вяжущим, которое может схватываться и затвердевать после смешивания с водой при температуре окружающей среды.

Еще одна цементная огнеупорная композиция, включающая мелкодисперсный оксид магния и 0,25-5% соединения бора и растворимого соединения хрома в отношении 3:1-1:1,5, в пересчёте на C₂O₃ и B₂O₃ соответственно, известна из GB 723924. Однако использование хромовой кислоты и растворимых хроматов для огнеупоров в настоящее время запрещено из-за предполагаемых канцерогенных свойств соединений Cr(VI).

US 3751571 описывает огнеупорную футеровку для тигельных индукционных печей, сформированную из огнеупорного цемента. Используемый в нём термин "цемент" относится к цементной композиции, состоящей из огнеупорных агрегатов и вяжущих компонентов, включающих реакционноспособный оксид магния и небольшое количество органической кислоты, то есть щавелевой кислоты. Однако щавелевая кислота, используемая в примере I, легко растворяется и образует умеренно растворимые соли магния. Из раскрытия US 3751571 можно сделать вывод, что желательна только слабое связывание цемента и в определенном температурном диапазоне, то есть в мягкой зоне, это связывание полностью исчезло.

JPS 55150972 предлагает цемент для шлифовальных камней для стоматологических применений. Порошки оксида магния и водный раствор полиакриловой кислоты в соотношении 3:1 являются основными составляющими цемента. Полиакриловая кислота образует хелатные связи с молекулами, соединенными магнием, и цемент схватывается, обеспечивая высокую механическую прочность. Однако этот цемент не подходит для высокотемпературных применений из-за разложения полиакриловой кислоты при таких температурах.

Краткая сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к магнезиальному цементу с высокой степенью чистоты и низкими выбросами, пригодному для нагрева и использования для высокоэффективных огнеупоров, керамики, огнестойких применений и конструкций, и который после смешивания с водой схватывается и затвердевает даже при температуре окружающей среды. Как гидравлическое, так и химическое вяжущее действие каустического и необязательно мелко измельчённого оксида магния в присутствии малорастворимых в воде карбонных кислот, образующих растворимые соли магния, необязательно в сочетании с одним или несколькими агентами, замедляющими гидрирование оксида магния, приводит к получению высокой прочности и позволяет регулировать время схватывания. Для достижения прочного связывания не требуется дополнительных солей металлов или других вяжущих добавок. В описании также раскрыт экологически чистый способ изготовления указанного цемента с использованием общедоступного сырья.

Предпочтительным исходным материалом для каустического оксида магния является тонкодисперсный порошок гидроксида магния, полученный, например, путём осаждения, распыления или из-

мельчения. Требуется каустический оксид магния с высокой удельной площадью поверхности, кальцинированный при температурах ниже 1100°C. Затем указанный каустический оксид магния можно смешивать с тонкоизмельчённым, обожжённым, сильно обожжённым или плавленным оксидом магния, с малорастворимыми в воде карбоновыми кислотами и, необязательно, с одним или несколькими агентами, замедляющими гидратацию. Огнеупорные изделия, содержащие настоящий магнезиальный цемент, пригодны для различных способов нанесения и облицовки, таких как вибрационные, самотёчные технологии или нанесения торкет-бетона и могут использоваться в качестве бетонов, литейных изделий, растворов и других смесей, а также для производства фасонных литейных форм, применяемых в производстве огнеупоров, керамики и других отраслях промышленности.

Таким образом, изобретение, заявленное в независимых пунктах формулы изобретения, относится к огнеупорному магнезиальному цементу и его использованию, причём магнезиальный цемент включает каустический оксид магния с высокой удельной площадью поверхности (SSA), а также одну или более медленно и/или малорастворимых в воде карбоновых кислот, образующих по меньшей мере одну магниевую соль, растворимую в водных растворах. Для отдельных продуктов или применений также могут добавляться замедлители гидратации оксида магния. Другие полезные осуществления изобретения определены и заявлены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Подробное описание изобретения

Магнезиальный цемент для огнеупоров, керамики и использования в строительстве должен соответствовать определённым требованиям. Во-первых, цемент должен подходить для высокоэффективных смесей и рецептур и не должен отрицательно влиять на эффективность дисперсантов и добавок, уменьшающих водопотребность. В уровне техники известно, что легко растворимые кислоты и соли, образующие ионные частицы, в частности, с более высоким зарядом и при более высокой концентрации, могут в значительной степени затруднять эффективность диспергирования. Такой эффект частично наблюдается при использовании электростерических или электростатических дисперсантов. Хорошо диспергированная цементная рецептура с низким содержанием воды является ключевым элементом для получения высокопрочных бетонных изделий с низкой пористостью.

Второй вопрос заключается в том, как контролировать скорость реакции оксида магния - карбоновой кислоты и степень гидратации оксида магния, чтобы обеспечить надлежащее время схватывания и отверждения и сушку и нагрев без образования трещин.

Поэтому целью настоящего изобретения является подходящее решение этих проблем и требований. Мелкодисперсный и/или с высокой удельной поверхностью оксид магния способствует прочному связыванию, но это также приводит к высокой скорости реакции кислота/основание, высокой скорости гидратации оксида магния и, следовательно, мгновенному схватыванию или нежелательным реологическим свойствам, если растворимые карбоновые кислоты используются в сочетании с такими магнезиальными цементами.

Неожиданно авторами настоящего изобретения было установлено, что смесь, включающая мало и/или медленно растворимые карбоновые кислоты вместе с каустическим оксидом магния с высокой удельной площадью поверхности и необязательно вместе, по меньшей мере, с мелкодисперсным обожжённым оксидом магния, мелкодисперсным плавленным оксидом магния и агентом, замедляющим гидратацию оксида магния, может привести к получению магнезиального цемента с регулируемым временем схватывания и дополнительными искомыми свойствами. Оба вида ингредиентов, то есть карбоновая кислота и агент, замедляющий гидратацию оксида магния, предохраняют искомую композицию цемента от чрезмерно быстрой гидратации компонента(ов) оксида магния и нежелательного эпитаксиального роста брусита на кристаллах MgO, что в противном случае привело бы к образованию трещин во время сушки и нагрева. В то же время они существенно облегчают стабильное и равномерное диспергирование каустического оксида магния и необязательно дополнительных компонентов оксида магния среди смеси ингредиентов соответствующего магнезиального цемента или соответствующего огнеупорного материала, который включает такой магнезиальный цемент.

Неожиданное обнаружение того, что труднорастворимые карбоновые кислоты могут быть преимущественно использованы для дополнения магнезиальных цементов, как представляется, не следует из общих знаний известного уровня техники. Возможно, это связано с вероятным представлением в известном уровне техники, в соответствии с которым малорастворимые кислоты могут быть недостаточно реакционноспособными. Убедительное свидетельство искомым низким или умеренным характеристикам гидратации настоящего магнезиального цемента и огнеупорного материала, содержащего указанный цемент, при схватывании, сушке и нагреве были получены с использованием испытаний в мощном гидротермальном автоклаве при 150°C, что подтверждает получение бетонных образцов без трещин, как описано в примерах ниже. Это испытание лучше подходит для прогнозирования нагрева без трещин, чем испытание на стабильность по объёму, при котором образец нагревают во влажной атмосфере при 100°C и затем определяют его расширение, как, например, в DE 1471297.

В первом осуществлении настоящего изобретения предложен магнезиальный цемент, который пригоден для сильного гидравлическо-химического связывания огнеупоров, керамики и/или конструкционных материалов. Для этого требуется каустический оксид магния с высокой удельной площадью поверх-

ности. В этом контексте более важно обратить внимание на размер частиц или удельную площадь поверхности каустического оксида магния, чем на температуру кальцинации оксида магния, в отличие от того, что известно для таких магнезиальных цементов, которые являются только гидравлическими вяжущими с бруситом, в качестве основной связывающей фазы. В соответствии с настоящим изобретением каустический оксид магния, имеющий высокую удельную площадь поверхности (S.S.A.), то есть S.S.A. более около 0,5 м²/г, предпочтительно около 3,0-80 м²/г и необязательно более 80 и до 150 м²/г, могут быть получены кальцинацией соединений магния при температурах выше 350 и до 1100°C.

Используя смесь каустического оксида магния с различной удельной площадью поверхности, вместе с тонко измельчённым оксидом магния и необязательно с другими компонентами цемента в сочетании с одной или несколькими карбоновыми кислотами с низкой растворимостью и/или низкой скоростью растворения в водных растворах, можно регулировать время схватывания и отверждения в широком диапазоне. При этом, по меньшей мере, часть компонента карбоновой кислоты при контакте с водой образует или превращается, по меньшей мере, в одну соль щёлочноземельного металла с высокой растворимостью в воде, такую как соль одного или обоих из магния и кальция. Карбоновые кислоты с низкой скоростью растворения также могут быть получены с помощью растворимых частиц органической кислоты, покрытых умеренно или медленно растворимыми в воде защитными слоями. Медленно растворяющиеся карбоновые кислоты, такие как, например, фумаровая кислота и/или адипиновая кислота, действуют как долговременные замедлители гидратации оксида магния и одновременно действуют, по меньшей мере, на первой стадии схватывания в качестве химических вяжущих при образовании растворимых солей магния и кальция. Массовое отношение общего каустического оксида магния к общей карбоновой кислоте может варьироваться в диапазоне от около 1:1 до около 500:1.

Подходящие карбоновые кислоты могут быть выбраны из группы, состоящей из органических кислот, имеющих растворимость в воде при 20°C менее чем около 50 г/л, обычно менее чем около 20 г/л и необязательно около 0,5-5 г/л. Дополнительные критерии выбора могут включать, по меньшей мере, один из: доступности в виде массового продукта, доступности по разумной цене и неспособности давать токсичные выбросы и/или нежелательные продукты термического разложения при использовании для огнеупоров или керамики. Соответственно малорастворимая карбоновая кислота может быть выбрана из группы, состоящей из фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, бензойной кислоты, фталевой кислоты, фталевого ангидрида и сорбиновой кислоты. Специалист в данной области техники будет способен выбрать другие подходящие карбоновые кислоты без отклонения от сущности настоящего изобретения.

Дополнение магнезиального цемента одним или несколькими замедлителями гидратации может внести значительный вклад в контроль удовлетворительного времени схватывания и повышение стойкости настоящего магнезиального цемента и соответствующего огнеупорного материала, содержащего указанный цемент, от чрезмерной гидратации оксида магния во время схватывания и образованию трещин во время сушки и нагрева. Один или несколько замедляющих гидратацию агентов могут быть добавлены в общем количестве 0,1-30 мас. % относительно общего содержания оксида магния. Они могут быть выбраны из группы, состоящей из моно-, ди- и полисахаридов, сахаро-спиртов, минеральных кислот и их солей и обычно могут быть выбраны из группы, состоящей из глюкозы, лактозы, сахарозы, маннита, борной кислоты и солей борной кислоты.

Как карбоновые кислоты, так и замедляющие гидратацию агенты не нарушают диспергирование цементных растворов или водных цементных рецептур из-за их низкой растворимости и/или их неионогенной природы и/или требуемых низких концентраций.

В другом осуществлении изобретения каустический магнезиальный цемент смешивают с мелко измельчённым оксидом магния, обожжённым при высокой температуре, известным как обожжённый, обожжённый при высокой температуре или плавленый оксид магния. Если размолоть до среднего размера частиц d₅₀ менее 45 мкм, такой измельчённый оксид магния может также реагировать с карбоновыми кислотами и, таким образом, способствовать регулированию времени схватывания и особенно прочности цементного связывания. Комбинация большого количества тонко измельчённого оксида магния и небольшого количества каустического оксида магния, например комбинация около 70-99 мас.% тонко измельченного оксида магния и около 30-1 мас.% каустического оксида магния относительно общего содержания оксида магния, может быть полезной, например, для медленного схватывания и твердения цементов. Общее количество указанного тонко измельчённого оксида магния может быть доведено до около 97 мас.% общей сухой массы огнеупорной цементной композиции.

В данной области техники известно, что температура кальцинации магниевых соединений, как правило, гидроксида магния Mg(OH)₂ или карбоната магния MgCO₃, определяет реакционную способность образующегося каустического оксида магния MgO. Для целей настоящего изобретения температуру кальцинации можно выбрать в широком температурном диапазоне ниже 1100°C, то есть в диапазоне температур 350-1100°C, предпочтительно 750-900°C. Каустический оксид магния, полученный кальцинацией при температурах ниже 750°C, по-видимому, обладает склонностью к быстрому взаимодействию с водой и карбоновыми кислотами, поэтому регулирование искомого или подходящего времени схватывания может оказаться затруднительным. Это особенно важно при использовании каустического оксида магния с высокой удельной площадью поверхности.

В этом случае следует упомянуть, что прогнозирование реакционной способности каустического оксида магния только с учётом выбранной температуры кальцинации, скорее всего, не приведёт к удовлетворительным результатам. Это связано с тем, что реакционная способность каустического оксида магния также существенно зависит от скорости нагрева, времени выдержки при самой высокой температуре кальцинации и скорости охлаждения. В предварительных испытаниях многочисленные образцы каустического оксида магния, полученные прокаливанием в верхнем температурном диапазоне с быстрой скоростью нагрева и с коротким временем выдержки, были более реакционноспособными, чем образцы оксида магния, кальцинированные в более низком температурном диапазоне и при длительном времени выдержки.

Одним из способов измерения реакционной способности каустического оксида магния является определение времени схватывания цементов, содержащих образцы экспериментального каустического оксида магния.

Другим показателем реакционной способности каустического оксида магния является известный тест активности лимонной кислоты. На результаты этого теста влияют как удельная площадь поверхности образцов оксида магния, так и температура кальцинации. Большинство образцов каустического оксида магния, используемых для цементных композиций в соответствии с настоящим изобретением, показало изменение pH, то есть активность лимонной кислоты, в течение 25-50 с после начала испытания (условия испытаний: $T=30^{\circ}\text{C}$, образцы оксида магния 2,0 г, 100 мл испытуемого раствора: лимонная кислота 25 г/л, бензоат натрия 0,5 г/л, фенолфталеин 0,1 г/л). Однако результаты отдельного теста активности лимонной кислоты не позволили точно прогнозировать время схватывания композиций цемента, содержащих экспериментальный каустический оксид магния.

Особым преимуществом магнезиального цемента и изделий, содержащих указанный цемент, выполненных в соответствии с настоящим изобретением, является то, что эффективную скорость и прохождение реакции между оксидом магния и водой можно контролировать не только температурой и дополнительными параметрами кальцинации оксида магния, но также путём выбора и количеством используемых карбоновых кислот и замедлителей гидратации.

Карбоновые кислоты, подходящие для целей настоящего изобретения, являются либо слабо водорастворимыми, либо растворяются в водных растворителях с относительно низкими скоростями. Низкая растворимость в этом контексте означает растворимость около 0,5-50 г/л, предпочтительно около 1-20 г/л при температуре 20°C . Медленное растворение означает скорость растворения карбоновой кислоты в водном растворе при 20°C около 1-50 г на литр в час, обычно около 2-10 г/л/ч. Однако медленно растворяющиеся органические кислоты могут также включать более растворимые в воде органические кислоты, которые покрыты одним или несколькими защитными слоями или которые интегрированы в матрицу с замедленным выделением таким образом, чтобы сделать их медленно растворяющимися в водных растворителях. Подходящие средства замедления или замедленного выделения, используемые для запасных рецептур и покрытий лекарственных препаратов, известны в данной области техники и особенно в фармацевтической промышленности. Соответственно, практически любая органическая кислота может использоваться для целей настоящего изобретения, если она соответствует требованию низкой растворимости или медленного растворения в водных растворителях и не разлагается при нагревании на токсичные или другие вредные вещества. В зависимости от вещества, замедляющего высвобождение, используемого для определённой цели, медленное высвобождение и последующее растворение карбоновой кислоты достигается либо путём химического разложения покрытия, замедляющего высвобождение, либо путём гидратации и набухания обычно полимерной матрицы, замедляющей высвобождение, что приводит к увеличению негерметичности матрицы.

Такие агенты замедления или замедляющие высвобождение могут быть выбраны, например, из группы, состоящей из гидрированных растительных масел, пчелиного воска, жирных кислот, жирных спиртов с длинной цепью, глицеридов, масел, этилцеллюлозы, стеариновой кислоты и её солей, парафина, карнаубского воска, талька, полиамидов, поликарбонатов, полиалкиленов, полиалкиленгликолей, полиалкиленоксидов, поливиниловых спиртов, поливинилфенола, простых поливиниловых эфиров, сложных поливиниловых эфиров, поливинилгалогенидов, поливинилпирролидона, полигликолидов, полисилоксанов, полиуретанов, полистирола, полилактоидов, поливинилацетата, полистирола, акриловых полимеров и метакриловых эфиров, целлюлозы, производных целлюлозы или их смесей.

В осуществлении изобретения цемент из каустического оксида магния может быть дополнен функциональными добавками. Такие цементные композиции часто называют готовыми цементными смесями и могут быть полезны для многочисленных применений, например, для приготовления готовых к употреблению цементных растворов или других цементных композиций, содержащих большое количество магнезиального цемента.

Функциональные добавки обычно добавляют в количестве до 20 мас.% относительно общей сухой массы огнеупорного материала, например, в количестве 0,1-15 мас.%. Они могут быть выбраны из группы, состоящей из дисперсантов, смачивающих веществ, флюсов и средств, обеспечивающих нагрев без трещин. Дисперсанты могут быть выбраны из группы, состоящей из полиэлектролитов, поликарбоксилатов и суперпластификаторов. Смачивающие вещества могут быть выбраны из группы, состоящей из мы-

ла и эфирных производных, и флюсы могут быть выбраны из группы, состоящей из низкоплавких соединений и эвтектических смесей, способствующих спеканию. Средства, обеспечивающие нагрев без трещин, могут быть выбраны из группы, состоящей из органических волокон и металлических волокон, причём волокна предпочтительно способны плавиться и/или разлагаться и/или реагировать при температурах ниже 100°C по меньшей мере с одним из других составляющих магнезиального цемента или соответствующего огнеупорного материала, содержащего указанный цемент.

Для различных осуществлений изобретения может быть предпочтительным, чтобы дисперсанты и добавки, снижающие водопотребность, были совместимы не только с магнезиальным цементом, но также с дополнительным огнеупорным и керамическим материалом, необязательно добавленным для определённых применений конечного продукта.

Добавление флюсов, таких как, например, оксид бора и/или оксид лития рекомендуется, если спекание магнезиального цемента и огнеупорного или керамического материала требуется в определённом температурном диапазоне, например, ниже 1000°C.

Наиболее подходящими для этой цели являются переходные флюсы, т.е. флюсы, образующие жидкую фазу и способствующие спеканию при более низких температурах, при этом разлагающиеся, испаряющиеся или образующие так называемые твёрдые растворы при более высоких температурах, что приводит к образованию керамических материалов, обладающих высокой огнеупорностью.

В данной области техники известно, что нагрев без трещин плотных огнеупорных и керамических материалов с высокой плотностью, связанных цементом, обычно требует наличия волокон, например, микроволокна. После плавления и разложения микроволокна остаётся структура пор, способствующая переносу и испарению воды и предотвращающая высокое парциальное давление воды в продуктах, связанных цементом. Этот вопрос особенно важен в связи с нагревом магнезиальных цементов из-за сильного влияния температуры и парциального давления воды на скорость гидратации оксида магния и эпитаксиальный рост брусита на кристаллах оксида магния, что обычно приводит к высокому давлению кристаллизации и растрескиванию. Часто используемыми волокнами в бетонной промышленности являются полиэтиленовые и полипропиленовые волокна. Однако такие волокна не идеально подходят для огнеупорных и керамических материалов на основе оксида магния, так как гидратация MgO очень быстрая при температурах ниже 100°C. Поэтому в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно использовать волокна, которые могут расплавляться и/или разлагаться и/или химически реагировать уже при температурах ниже 100°C. Они лучше подходят для предотвращения трещин и возможных взрывов во время нагрева и могут быть выбраны из группы, состоящей из волокон, включая микроволокна, сделанные из алюминия, алюминиевых сплавов или из низкоплавкого поливинилового спирта (PVA).

Производство магнезиального цемента

В осуществлении изобретения исходными материалами для получения кальцинированного оксида магния являются тонкие порошки соединений магния, таких как карбонат магния или гидроксид магния, предпочтительно гидроксид магния. Подходящие порошки гидроксида магния являются коммерчески доступными. В зависимости от соответствующих требований для многих применений могут быть выбраны марки порошка гидроксида магния с содержанием MgO после кальцинации около 90-99 мас.%. Если требуется каустический оксид магния с особенно высокой удельной площадью поверхности, предпочтительным является продукт двойной кальцинации. В этом случае каустический оксид магния, полученный после первого этапа кальцинации, будет повторно гидратирован до Mg(OH)₂ при температуре около, т.е. выше или ниже 100°C и затем подвергнут второму этапу кальцинации. Кальцинацию обычно проводят непрерывно или полунепрерывно во вращающихся печах или секционных печах, но она также может быть реализована периодическим способом в стационарных или других печах.

Многочисленные продукты из каустического оксида магния, доступные на рынке, кальцинировались при температурах 900-1100°C. Использование только одного каустического оксида магния может затруднить для некоторых применений соответствующую регулировку искомого или заранее определённого, обычно достаточно быстрого времени схватывания цемента. Эта проблема может быть обойдена добавлением части каустического оксида магния, полученного кальцинацией при температуре ниже 900°C и необязательно между 750 и 900°C, магнезиевого соединения, которое является тонким порошком перед кальцинацией и которое предпочтительно имеет средний размер частиц менее 45 мкм, например 20-40 мкм, перед кальцинацией и/или магнезиевого соединения с удельной площадью поверхности более 0,4 м²/г, например, 0,5-20,0 м²/г, перед кальцинацией, например, путём осаждения, распыления, измельчения или размола на струйной мельнице. Кальцинация такого тонкого порошка соединения магния обычно даёт каустический оксид магния, имеющий удельную площадь поверхности по меньшей мере 0,5 м²/г, обычно 3,0-80,0 м²/г и необязательно до 150 м²/г.

Если карбоновая кислота, используемая в соответствии с настоящим изобретением, является твёрдой при 20°C, предпочтительным является тонкое измельчение указанной карбоновой кислоты до среднего размера частиц по меньшей мере 60 мкм или менее. Это учитывает низкую растворимость или медленную скорость растворения соответствующей карбоновой кислоты, а также тот факт, что нерастворённая карбоновая кислота, остающаяся в виде частиц в матрице после схватывания, может оказать отрицательное влияние на прочность и пористость получаемых цементных изделий. Поэтому в некоторых осу-

ществлениях изобретения средний размер частиц добавляемой карбоновой кислоты (кислот) даже менее 10 мкм, например 1-5 мкм, может потребоваться, чтобы избежать этого эффекта.

Когда рекомендуется или требуется измельчение одного или нескольких компонентов композиции магнезиального цемента по настоящему изобретению, может быть выполнено совместное измельчение этих компонентов. Не рекомендуется измельчение для целей смешивания, когда волокна присутствуют в качестве функциональных добавок, из-за их возможного повреждения.

Готовые к использованию цементные композиции имеют различные преимущества перед использованием отдельных компонентов цемента и их последующим объединением на месте использования. Например, связывание будет более эффективным из-за непосредственного контакта предварительно смешанных компонентов реакции. Кроме того, защита кальцинированного и тонко измельченного оксида магния от гидратации во время хранения намного лучше в готовой к применению цементной композиции, поскольку она уже тщательно смешана с одной или несколькими карбоновыми кислотами и необязательными агентами, замедляющими гидратацию.

Осуществление настоящего изобретения относится к подходящему огнеупорному материалу в виде частиц, содержащему, с одной стороны, компоненты огнеупорного магнезиального цемента, полученного в соответствии с настоящим изобретением, а именно либо путём предварительно смешивания готового к использованию цемента или путём отдельного получения компонентов указанного цемента, и, с другой стороны, огнеупорные, керамические и/или строительные исходные материалы в форме частиц, одну или несколько функциональных добавок и, необязательно, дополнительный агент, замедляющий гидратацию. Огнеупорные и керамические исходные материалы могут включать один или более оксидов металлов, а также соединений и их смесей, полученных из них, в частности соединений, выбранных из группы, состоящей из оксидов щелочных металлов, MgO, CaO и других оксидов щёлочно-земельных металлов, Cr₂O₃, хромовой руды, Al₂O₃, шпинели, SiO₂, силикатов, TiO₂, ZrO₂, оксидов редкоземельных металлов, оксидов металлов группы железа, оксидов других переходных металлов. Дополнительные огнеупорные и керамические добавки могут быть выбраны из группы, состоящей из неоксидных огнеупорных и керамических исходных материалов, таких как углерод, графит, нитриды и карбиды. Добавки в виде частиц строительных исходных материалов могут включать один или несколько обычных компонентов, выбранных из группы ординарных строительных бетонов, древесины или древесных материалов и другого возобновляемого, обычно волокнистого сырья.

Такой огнеупорный цементный продукт может включать по меньшей мере 1-99,5 мас.% огнеупорного магнезиального цемента по меньшей мере совместно с одним из следующих компонентов:

0,1-99 мас.% по меньшей мере одного из огнеупорного, керамического и строительного исходного материала, причём указанный исходный материал имеет средний размер зерна около 60-50 мм;

0,1-99 мас.% по меньшей мере одного из огнеупорного, керамического и строительного исходного материала, причём указанный исходный материал имеет средний размер зерна около 0,1-60 мкм;

и необязательно также 0,3-15 мас.% одного или нескольких компонентов, выбранных из группы, состоящей из функциональных добавок и замедляющих гидратацию агентов. При использовании в описании термина "магнезиальный цемент", его следует относить либо к предварительно смешанному, например, готовому к использованию магнезиальному цементу, или совокупности единичных компонентов, из которых состоит указанный магнезиальный цемент, если не указано иное или если иное значение не следует из определённого контекста. Для применения на практике настоящего изобретения можно либо использовать предварительно смешанный готовый к использованию магнезиальный цемент, либо, альтернативно, просто составляющие указанного цемента, которые могут быть доступны отдельно для того, чтобы объединить их в более позднее время, например, на месте использования, необязательно вместе с дополнительными компонентами, такими как функциональные добавки и/или материал в виде частиц.

Специалистам в данной области техники очевидно, что размеры частиц огнеупорного материала, содержащего магнезиальный цемент в соответствии с настоящим изобретением, как правило, охватываются терминами "тонкое" зерно, "тонкое/крупное" зерно и "крупное" зерно. Огнеупорные, керамические или строительные исходные материалы, приемлемые для этой цели в соответствии с настоящим изобретением, не ограничиваются зерном сферической формы. Зерна также могут иметь неправильную форму, например форму диска, стержня или лопасти, а также волокна и трубки. Расширенное определение размера частиц может быть применено к неправильной форме, то есть несферическим частицам, на основе замены реальной частицы воображаемой сферой, имеющей объём, идентичный объёму частицы нерегулярной формы. Это определение размера частиц на основе объёма позволяет определять средний размер зерна огнеупорных, керамических или строительных исходных материалов неправильной формы и пригодно для количественного определения распределения зерна по размерам.

Для некоторых применений может оказаться полезным создание огнеупорного материала, обычно огнеупорного материала в форме частиц, содержащего магнезиальный цемент, или, если магнезиальный цемент представлен отдельными компонентами, все его составляющие в соответствии с настоящим изобретением, и кроме того, добавки для химической, механической или электрической модификации. Такие модифицирующие добавки не предназначены в первую очередь для влияния на вяжущие

свойства цемента, а скорее для изменения свойств, таких как цвет, смачиваемость, механические свойства, электропроводность и/или магнитные свойства. Для этой цели можно использовать различные химические элементы и соединения, металлические порошки и/или металлические волокна, полупроводники, магнитные материалы и органические материалы.

Огнеупорные, керамические и/или строительные исходные материалы, указанные выше, могут быть выбраны из любых керамических или огнеупорных исходных материалов, таких как оксид, не оксид, синтетический, природный минерал, плотный или изолирующий материал, если связывание с настоящим магнезиальным цементом является значимым и подходящим. Строительные исходные материалы, такие как общие компоненты бетонов, то есть гравий, песок и другие мелкие или крупные компоненты, могут быть связаны с использованием цемента по этому изобретению. Преимущественным признаком настоящего изобретения является то, что эффективное связывание происходит даже при незначительном количестве магнезиального цемента.

Настоящий магнезиальный цемент и соответствующий огнеупорный материал, содержащий такой магнезиальный цемент или все его составляющие, если они представлены отдельно, в соответствии с настоящим изобретением могут преимущественно использоваться для применения в качестве или для получения огнеупорных продуктов, таких как бетоны, суспензии, самотечные или тиксотропные шликерные массы, самотечные огнеупорные смеси, композиции покрытия, смеси торкрет-бетона, торкрет-смеси, набивные огнеупорные смеси, ремонтные смеси, смеси для инъекционного формования, растворы и связующие или соединительные средства. Такие огнеупорные продукты особенно полезны в промышленных применениях для монолитной футеровки, производства сборных форм, сборных элементов, функциональных продуктов, огнеупорных изделий, изоляционных изделий для печей, сосудов или других устройств или для производства огнеупорных или огнестойких изделий, используемых в многочисленных отраслях промышленности, в том числе в производстве огнеупоров, стали, цветных металлов, цемента, стекла, керамики, электронной, строительной и других отраслях промышленности.

Следующие примеры и сравнительные примеры дополнительно иллюстрируют настоящее изобретение, не ограничивая изобретение конкретными осуществлениями, раскрытыми в описании.

Пример 1.

Раскрыт магнезиальный цемент, включающий в качестве основных составляющих каустический оксид магния, марки А и тонко размолотый расплавленный оксид магния. Каустический оксид магния А получен кальцинацией гидроксида магния при 760°C. Гидроксид магния имеет удельную площадь поверхности по БЭТ (BET S.S.A) 4,6 м²/г и промышленно изготовлен путём гидратации порошка оксида магния, полученного путём пирогидролиза хлорида магния. Метод ВЕТ (Брунауэр, Эммет и Тейлор) для определения удельной площади поверхности тонкодисперсных частиц известен в данной области. Каустический оксид магния марки А характеризуется следующим составом и удельной площадью поверхности: MgO 98,7%, CaO 0,3%, SiO₂ <0,1 мас.%, BET S.S.A = 41,9 м²/г.

Цемент составлен следующим образом (табл. 1).

Таблица 1

Каустический оксид магния А	47% масс.
Плавленный оксид магния 97,5% MgO < 0,045 mm	47% масс.
Фумаровая кислота < 0,045 mm	3% масс.
Порошок глюкозы	3% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.
Суперпластификатор (дисперсант)	+3% масс.

Суперпластификаторы известны в данной области техники. Для экспериментальных композиций, описанных в примерах, используют модифицированный карбоксилат (Sika Schweiz AG).

Пример 2.

Раскрыт магнезиальный цемент, основными составляющими которого являются две марки каустического оксида магния. Одна марка, обозначенная А, кальцинирована при 760°C, так же как в примере 1. Вторая марка, обозначенная В, имеет BET SSA = 20,5 м²/г, промышленно изготовлена путём кальцинации природных магнезитов после процесса флотации при температуре до около 1000°C. Каустический оксид магния В характеризуется следующим составом: MgO 98,1%, CaO 0,8%, SiO₂ 0,3%, Fe₂O₃ 0,5 мас.%. Цемент составлен, как показано в табл. 2.

Таблица 2

Каустический оксид магния А	32% масс.
Каустический оксид магния В	64% масс.
Фумаровая кислота < 0,045 mm	2% масс.
Порошок глюкозы	2% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.
Суперпластификатор (дисперсант)	+2% масс.

Пример 3.

Раскрыт тонко размолотый огнеупорный материал, включающий в качестве основных составляющих огнеупорный оксид магния и каустический оксид магния марки А. Огнеупорный материал состоит в основном из следующих компонентов (табл. 3):

Таблица 3

Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0,06 – 0,1 мм	2% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO < 0,045 мм	78% масс.
Каустический оксид магния А	15% масс.
Фумаровая кислота < 0,045 мм	2% масс.
Порошок глюкозы	1,4% масс.
Суперпластификатор	1,5% масс.
PVA волокна: диаметр 11 мкм, длина 4 мм, темп. растворения 68°C	0,1% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Пример 4.

Раскрыт тонко размолотый огнеупорный материал, содержащий в качестве основных составляющих огнеупорный оксид магния и каустический оксид магния марки С. Каустический оксид магния С получают путём гидратации каустического оксида магния В при 150°C в течение 2 ч с последующей второй кальцинацией при 760°C. ВЕТ S.S.A каустического оксида магния С составляет 72,0 м²/г. Огнеупорный материал состоит в основном из следующих компонентов (табл. 4):

Таблица 4

Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0,06 – 0,1 мм	2% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO < 0,045 мм	78% масс.
Каустический оксид магния С	15% масс.
Фумаровая кислота < 0,045 мм	2% масс.
Порошок глюкозы	1,4% масс.
Суперпластификатор	1,5% масс.
PVA волокна: диаметр 11 мкм, длина 4 мм, темп. растворения 68°C	0,1% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Пример 5.

Раскрыт крупный/тонкий размолотый порошкообразный огнеупорный материал, включающий в качестве основных составляющих огнеупорный оксид магния и каустический оксид магния марки А. Огнеупорный материал состоит в основном из компонентов, перечисленных в табл. 5.

Таблица 5

Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 2 – 4 мм	20% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0,3 – 2 мм	40% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0 – 0,3 мм	7,7% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO < 0,045 мм	25% масс.
Каустический оксид магния А	5% масс.
Фумаровая кислота < 0,045 мм	0,7% масс.
Порошок глюкозы	0,7% масс.
Супер пластификатор	0,5% масс.
Карбонат лития (флюс)	0,2% масс.
Оксид бора (флюс)	0,1% масс.
PVA волокна: диаметр 11 мкм, длина 4 мм, темп. растворения 68°C	0,1% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Пример 6.

Раскрыт крупный/тонкий размолотый порошкообразный огнеупорный материал, включающий в качестве основных составляющих кварцевый песок и каустический оксид магния марки А. Огнеупорный материал состоит в основном из компонентов, перечисленных в табл. 6.

Таблица 6

Гравий 2 – 4 мм	20% масс.
Кварцевый песок 1 – 2 мм	28% масс.
Кварцевый песок 0,3 – 1 мм	11% масс.
Кварцевый песок 0,1 – 0,7 мм	20% масс.
Каустический оксид магния А	7% масс.
Обожжённый MgO < 0,045 мм	5% масс.
Кварцевая пыль	7% масс.
Фумаровая кислота < 0,045 мм	0,6% масс.
Порошок глюкозы	0,8% масс.
Супер пластификатор	0,6% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Пример 7.

Раскрыт крупный/тонкий размолотый порошкообразный огнеупорный материал, включающий в качестве основных составляющих исходный материал оксида алюминия и каустический оксид магния марки А. Исходный материал оксида алюминия поставляется Almatyis B.V. Огнеупорный материал состоит в основном из компонентов, перечисленных в табл. 7.

Таблица 7

Спечённый оксид алюминия 99 % Al_2O_3 1 – 3 мм	28,5% масс.
Спечённый оксид алюминия 99 % Al_2O_3 0,5 – 1 мм	20% масс.
Спечённый оксид алюминия 99 % Al_2O_3 – 0,3 мм	18% масс.
Спечённый оксид алюминия 99 % Al_2O_3 – 20 мкм	11% масс.
Кальцинированный оксид алюминия 99 % Al_2O_3 $d_{50} < 3$ мкм	17% масс.
Каустический оксид магния А	4% масс.
Фумаровая кислота $< 0,045$ мм	0,5% масс.
Порошок глюкозы	0,5% масс.
Суперпластификатор	0,5% масс.
PVA волокна: диаметр 11 мкм, длина 4 мм, темп. растворения 68°C	0,05% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Пример 8. Сравнительный пример.

Сравнительный пример 8 раскрыт, чтобы продемонстрировать худшие свойства цемента на основе только каустического оксида магния без карбоновых кислот и замедляющих гидратацию агентов.

Таблица 8

Каустический оксид магния А	100% масс.
Дисперсант (Суперпластификатор)	+3% масс.

Последующие сравнительные примеры 9 и 10 представлены для сравнения некоторых свойств цементного огнеупорного материала известного уровня техники с аналогичными характеристиками, то есть, как описан в DE1471297, с огнеупорным материалом примера 5 настоящего изобретения. Мелкодисперсный оксид магния, используемый в двух сравнительных примерах, представляет собой обожжённый сорт, 97,2% MgO, приготовленный из морской воды. Эти мелкодисперсные частицы имеют средний размер частиц $d_{50} = 15$ мкм и удельную площадь поверхности, определяемую методом Блейна 3075 cm^2/g , хорошо соответствующие оксиду магния, используемому в DE 1471297. Состав агрегатов оксид магния в сравнительных примерах 9 и 10 был аналогичен составу в примере 5. Лимонную кислоту в сравнительных примерах растворяют в воде перед смешиванием с сухими компонентами.

Таблица 9

Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 2 – 4 мм	20% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0,3 – 2 мм	40% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0 – 0,3 мм	9,75% масс.
Обожжённый мелкодисперсный оксид магния 97,2 % MgO	30% масс.
Лимонная кислота (масса сухого вещества)	0,25% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Пример 10. Сравнительный пример

Таблица 10

Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 2 – 4 мм	20% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0,3 – 2 мм	35% масс.
Плавленный оксид магния 97,5 % MgO 0 – 0,3 мм	8,35% масс.
Обожжённый мелкодисперсный оксид магния 97,2 % MgO	30% масс.
Гептагидрат сульфата магния	1,8% масс.
Кварцевая пыль	4,5% масс.
Лимонная кислота (масса сухого вещества)	0,35% масс.
Общая масса сухого вещества	100% масс.

Материалы и методы

Сухие компоненты магнезиального цемента и огнеупорного материала, указанные в примерах 1-7, и компоненты в сравнительных примерах, смешивают в сухом виде и затем объединяют и смешивают с количеством воды, указанным в табл. 11, при температуре окружающей среды, то есть в диапазоне температур около 20-25°C и отливают в цилиндрические формы. Время схватывания измеряют методом проникания иглы. Образцы, извлечённые из формы через 12 ч, сушат в течение 48 ч при температуре окружающей среды, прежде чем подвергать образцы определению прочности при сжатии в холодном состоянии (CCS) и проводят испытание на гидратацию в автоклаве при 150°C. Время в часах без появления трещин магнезиального цемента и огнеупорного материала после испытания гидратации приведено в табл. 11. Образцы огнеупорного материала, содержащего магнезиальный цемент, также испытывают на нагрев до 1000°C со средней скоростью нагрева 150°C/ч. На образцах огнеупорного материала, указанных в примерах 3-5, т.е. содержащих PVA микроволокна, не обнаружено каких-либо трещин или повреждений после нагрева. С другой стороны, образцы того же огнеупорного материала, но без волокон, серьёзно повреждены.

Результаты испытаний, проведённых с образцами, полученными в соответствии с примерами 1-7 и сравнительными примерами 8-10, приведены в табл. 11 ниже

Таблица 11

Примеры	Добавка воды [% масс.]	Время схватывания [мин]	ССS [МПа]	Испытание на гидратацию 150°C, [ч]
1	32,5	210	36,2	
2	35,0	135	32,5	
3	13,5	420	57,7	>70
4	16,0	190	52,7	>70
5	6,5	120	40,1	>50
6	7,0	600	24,6	
7	5,9	65	38,7	
8	70,0	720	8,0	
(сравн. прим.)				
9	8,0	>2880		
(сравн. прим.)				
10	7,0	2400		40
(сравн. прим.)				

Выводы

В примерах 1 и 2 показано, что для получения цемента в соответствии с настоящим изобретением можно использовать либо только каустический оксид магния, либо смесь каустического оксида магния и мелкодисперсных частиц оксида магния и мелкодисперсных частиц высокообоженного оксида магния, например, плавленного оксида магния. Оба варианта каустического оксида магния, например, кальцинированный при 760°C или кальцинированный при 1000°C, могут быть использованы, предпочтительно совместно, при условии высокого значения БЭТ S.S.A. При сравнении магнезиальных цементов примеров 1 и 2 с цементом сравнительного примера 8, становится очевидным, что отсутствие карбоновой кислоты и замедляющего гидратацию агента, приводит к ухудшению свойств, в частности, к слишком длительному времени схватывания и необходимости большого количества воды.

Единственное отличие тонкого - размолотого огнеупорного материала, указанного в примерах 3 и 4, это использование различных марок каустического оксида магния, т.е. марки А и С. Несмотря на ту же температуру кальцинации 760°C, цемент с каустическим оксидом магния С с более высокой BET SSA имеет намного более быстрое время схватывания. Это сравнение показывает, что температура кальцинирования более 760°C может быть полезной, если используется оксид магния с высокой BET S.S.A и требуется более длительное время схватывания.

Крупный/тонкий огнеупорный материал в соответствии с примером 5 указывает на пригодность магнезиального цемента, предлагаемого настоящим изобретением, для многочисленных основных огнеупорных продуктов. Уже низкие количества цемента позволяют прочно связывать агрегат и мелкие частицы и обеспечивать удовлетворительную устойчивость к гидратации и нагрев без трещин, как проверено и подтверждено испытанием на гидратацию в автоклаве при 150°C. В примере 6 показано, что связывание неосновных материалов, в данном случае кварцевого песка и гравия, также может быть реализовано с использованием магнезиального цемента в соответствии с настоящим изобретением.

В примере 7 раскрыто практически актуальное и полезное применение магнезиального цемента по настоящему изобретению для продуктов на основе оксида алюминия. Такая низкоцементная, образующая шпинель огнеупорная смесь, почти не содержащая извести, прочно связана и обладает высокой огнеупорностью.

Следует отметить, что размер зерна и состав сырья во всех вышеприведённых примерах не были оптимизированы. Поэтому при использовании оптимизированных рецептов можно ожидать даже более подходящих физических и химических свойств.

Сравнительные примеры 9 и 10 являются полезными, чтобы продемонстрировать другую концепцию связывания и показать преимущества настоящего магнезиального цемента и соответствующего огнеупорного материала, содержащего указанный цемент, по сравнению с цементным огнеупорным материалом, раскрытым в DE 1471297,

Связывание цементного материала, описанного в DE 1471297, требует использования обожжённого, высоко обожжённого или обожжённого в промежуточных условиях оксида магния, вместе с трикарбоновой кислотой или её солью. Следствием такой концепции является то, что гидравлическое связывание, то есть образование брусита, очень медленное до чрезвычайно запаздывающего и преобладает химическое связывание солями лимонной кислоты. Это может предполагать очень длительное время схватывания для композиции, используемой в сравнительном примере 9. Такое длительное время схватывания неприемлемо для операций с высокой производительностью.

В отличие от DE 1471297 использование каустического оксида магния является существенным в соответствии с настоящим изобретением для обеспечения гидравлического и химического связывания для достижения надлежащего времени схватывания, как лучше всего показано в примере 5. Несмотря на добавление дополнительных вяжущих веществ, таких как сульфат магния и кварцевая пыль, в магнезиальный огнеупорный материал, раскрытый и рекомендованный DE 1471297 и повторённый в сравнительном примере 10, время схватывания полученной композиции ещё слишком большое. Нежелательные

побочные влияния сульфата магния и кварцевой пыли на основные огнеупоры уже указывались ранее. Кроме того, непосредственное сравнение сопротивления гидратации огнеупорного материала, который включает магнезиальный цемент или его составные части, приготовленный в соответствии с данным изобретением (то есть в примере 5) и цементного огнеупорного материала на основе оксида магния в соответствии с DE 1471297 (т.е. сравнительного примера 10), даже в незамедлительно улучшенном варианте не оставляет никаких сомнений в преимуществах настоящего изобретения, как определено, среди прочего, посредством испытания на гидратацию в автоклаве.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гидравлически и химически связывающий огнеупорный магнезиальный цемент, который включает компонент каустического оксида магния, имеющий удельную площадь поверхности по БЭТ по меньшей мере $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, и компонент карбоновой кислоты, характеризующийся тем, что компонент карбоновой кислоты состоит по меньшей мере из одной карбоновой кислоты, причём компонент карбоновой кислоты имеет растворимость при 20°C $0,5\text{-}50 \text{ г/л}$ или скорость растворения в водном растворе при 20°C $1\text{-}50 \text{ г/л/ч}$.

2. Магнезиальный цемент по п.1, характеризующийся тем, что удельная площадь поверхности каустического оксида магния составляет $0,5\text{-}150 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно $3,0\text{-}80 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Магнезиальный цемент по п.1 или 2, характеризующийся тем, что компонент карбоновой кислоты имеет растворимость при 20°C $1\text{-}20 \text{ г/л}$ или скорость растворения в водном растворе при 20°C $2\text{-}20 \text{ г/л/ч}$.

4. Магнезиальный цемент по одному из пп.1-3, характеризующийся тем, что массовое отношение компонента каустического оксида магния к компоненту карбоновой кислоты находится в диапазоне от 500:1 до 1:1.

5. Магнезиальный цемент по одному пп.1-4, характеризующийся тем, что он включает один или более дополнительных ингредиентов, выбранных из группы, состоящей из агента, замедляющего гидратацию оксида магния, тонко измельчённого обожжённого оксида магния, тонко измельчённого сильно обожжённого оксида магния и тонко измельчённого плавленного оксида магния.

6. Магнезиальный цемент по п.5, характеризующийся тем, что он включает указанный по меньшей мере один замедляющий гидратацию агент, в общем количестве $0,1\text{-}30 \text{ мас.}\%$ относительно общего содержания оксида магния.

7. Магнезиальный цемент по п.5 или 6, характеризующийся тем, что он включает тонко измельчённый оксид магния в общем количестве вплоть до $97 \text{ мас.}\%$ относительно общей массы сухого огнеупорного цемента.

8. Магнезиальный цемент по одному из пп.1-7, характеризующийся тем, что он включает компонент каустического оксида магния вместе с компонентом карбоновой кислоты в количестве по меньшей мере $3 \text{ мас.}\%$, предпочтительно в количестве $5\text{-}98\%$ относительно общей массы сухого огнеупорного цемента.

9. Магнезиальный цемент по одному пп.1-8, характеризующийся тем, что компонент каустического оксида магния состоит из каустического оксида магния, полученного кальцинацией соединений магния при температуре ниже 1100°C , предпочтительно каустического оксида магния, полученного кальцинацией соединений магния при температуре $750\text{-}900^\circ\text{C}$, причём указанные соединения магния являются тонкими порошками перед кальцинацией и имеют средний размер частиц менее 45 мкм , предпочтительно $1\text{-}40 \text{ мкм}$, и/или удельную площадь поверхности БЭТ более $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

10. Магнезиальный цемент по одному из пп.1-9, характеризующийся тем, что малорастворимые карбоновые кислоты выбраны из группы, состоящей из фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, бензойной кислоты, фталевой кислоты, фталевого ангидрида и сорбиновой кислоты, и тех кислот, которые являются твёрдыми при комнатной температуре, имеют средний размер частиц менее 60 мкм , обычно $1\text{-}55 \text{ мкм}$.

11. Магнезиальный цемент по одному из пп.5-10, характеризующийся тем, что агент, замедляющий гидратацию оксида магния, выбирают из группы, состоящей из моносахаридов, полисахаридов, сахароспиртов, минеральных кислот и солей минеральных кислот, и предпочтительно выбирают из группы, состоящей из глюкозы, лактозы, сахарозы, маннита, борных кислот и солей борной кислоты.

12. Магнезиальный цемент по одному из пп.5-11, характеризующийся тем, что он включает тонко измельчённый сильно обожжённый, обожжённый и/или плавленный оксид магния, причём весь указанный тонко измельчённый оксид магния имеет средний размер частиц менее 60 мкм , предпочтительно менее 45 мкм и более предпочтительно $5\text{-}25 \text{ мкм}$.

13. Огнеупорный материал, содержащий магнезиальный цемент по любому из пп.1-12, характеризующийся тем, что он дополнительно включает одну или несколько функциональных добавок в общем количестве $0,1\text{-}15 \text{ мас.}\%$ относительно общей массы сухого огнеупорного материала, причём функциональная добавка выбрана из группы, состоящей из дисперсантов, смачивающих веществ, флюсов, средств без флюса для нагрева без трещин и агентов для химической, механической или электрической

модификации цемента.

14. Огнеупорный материал по п.13, характеризующийся тем, что дисперсанты выбирают из группы, состоящей из полиэлектролитов, поликарбоксилатов и суперпластификаторов, смачивающие вещества выбирают из группы, состоящей из мыла и эфирных производных, флюсы выбирают из группы, состоящей из низкоплавких соединений, способствующих спеканию, и эвтектических смесей, способствующих спеканию, средства без флюса для нагрева без трещин выбирают из группы, состоящей из органических волокон и металлических волокон, причём волокна способны плавиться и/или разлагаться и/или реагировать ниже 100°C, и где добавка для химической, механической или электрической модификации цемента выбирается из группы, состоящей из металлических порошков, металлических волокон, полупроводников, магнитных материалов и материалов из органических волокон.

15. Огнеупорный материал по п.13 или 14, включающий по меньшей мере 1 мас.% магнезиального цемента или всех его составляющих и дополнительно по меньшей мере один из следующих компонентов:

0,1-99 мас.% исходного материала, выбранного из группы, состоящей из огнеупорного, керамического и строительного исходного материала, причём указанный исходный материал имеет средний размер зерна 60-50 мм;

0,1-99 мас.% огнеупорного, керамического и/или строительного исходного материала, причём указанный исходный материал имеет средний размер зерна 0,1-60 мкм;

и необязательно, по меньшей мере один из следующих компонентов:

0,3-15 мас.% одной или более функциональных добавок;

0,3-15 мас.% одного или более замедляющих гидратацию агентов.

16. Огнеупорный материал по п.15, характеризующийся тем, что огнеупорные и/или керамические исходные материалы включают по меньшей мере один из следующих компонентов:

один или несколько оксидов металлов, выбранных из группы, состоящей из оксидов щелочных и щёлочно-земельных металлов, в частности MgO и CaO;

один или несколько оксидов металлов, выбранных из группы, состоящей из Cr₂O₃, хромовой руды, Al₂O₃, шпинелей, SiO₂, силикатов, TiO₂, ZrO₂, оксидов редкоземельных металлов, оксидов металлов группы железа и оксидов других переходных металлов;

один или несколько неоксидных огнеупорных и/или керамических материалов, выбранных из группы, состоящей из углерода, графита, нитридов и карбидов; и

строительный исходный материал, выбранный из группы, состоящей из общих компонентов строительных бетонов, древесных материалов, материалов из дерева и другого возобновляемого растительного сырья.

17. Применение магнезиального цемента по любому из пп.1-12 для получения по меньшей мере одного продукта, выбранного из группы, состоящей из бетонов, суспензий, самотечных огнеупорных смесей, тиксотропных огнеупорных смесей, шликерных смесей, смесей для плёночного литья, композиций покрытия, смесей торкрет-бетона, торкрет-массы, набивных смесей, ремонтных смесей, инъекционных смесей, растворов и вяжущих или связующих.

18. Применение магнезиального цемента по любому из пп.1-12 для изготовления по меньшей мере одного из: монолитных футеровок, литых фасонных изделий, сборных элементов, функциональных изделий, огнеупорных изделий и изоляционных материалов для печей, сосудов или других устройств, используемых по меньшей мере в одной из отраслей промышленности, выбранных из группы, состоящей из производства огнеупоров, стали, цветных металлов, цемента, стекла, керамики, электронной и строительной промышленности.

19. Применение огнеупорного материала, содержащего магнезиальный цемент по любому из пп.13-16, для получения по меньшей мере одного продукта, выбранного из группы, состоящей из бетонов, суспензий, самотечных огнеупорных смесей или тиксотропных огнеупорных смесей, шликерных смесей, смесей для плёночного литья, композиций покрытия, смесей торкрет-бетона, торкрет-массы, набивных смесей, ремонтных смесей, инъекционных смесей, растворов и вяжущих или связующих.

20. Применение огнеупорного материала, содержащего магнезиальный цемент по любому из пп.13-16, для изготовления монолитных футеровок, литых фасонных изделий, сборных элементов, функциональных изделий, огнеупорных изделий и изоляционных материалов для печей, сосудов или других устройств, используемых по меньшей мере в одной из отраслей промышленности, выбранных из группы, состоящей из производства огнеупоров, стали, цветных металлов, цемента, стекла, керамики, электронной и строительной промышленности.

