

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036340**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.28

(51) Int. Cl. **C04B 35/04** (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

(21) Номер заявки
201690338

(22) Дата подачи заявки
2014.08.05

**(54) ЛИТЬЕВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ СОСТАВЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В
ФОРМИРОВАНИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ МОНОЛИТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ
ФУТЕРОВОК**

(31) 2333/DEL/2013

(32) 2013.08.05

(33) IN

(43) 2016.06.30

(86) PCT/EP2014/066778

(87) WO 2015/018813 2015.02.12

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИМЕРТЕШ САС (FR)

(72) Изобретатель:
**Чакраборти Индра Нат, Синха
Саумен, Бисен Раджеш Тилакчанд
(IN)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A1-9217419

EP-A1-0557536

WO-A1-8605481

US-B1-6846766

EP-A1-2072482

EP-A2-1058077

EP-A1-0940376

DE-A1-102006031700

ANEZIRIS C.G. ET AL.: "Carbon containing castables and more", ADVANCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 70, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 72-81, XP009180750, the whole document

(57) Изобретение относится к литейным огнеупорным составам на основе магниезиальных заполнителей. Составы в соответствии с изобретением состоят из множества сухих компонентов и множества жидких компонентов, причем упомянутый литевой огнеупорный состав содержит в расчете на общую массу литевого огнеупорного состава в диапазоне от 50 до 99 мас.% магниезиального заполнителя; от 0,1 до 10 мас.% углеродистого материала; от 0,1 до 5 мас.% антиоксиданта и безводное связующее. Составы в соответствии с изобретением содержат не более чем 2 мас.% воды; связанного углерода в составе не более чем примерно 10 мас.%, а антиоксидант выбирают из одного или нескольких карбидных материалов, нитридных материалов, боридных материалов, металлов или металлических сплавов или их комбинаций. Также частью настоящего изобретения является применение составов в литье, вибрационном литье, распылительном литье, торкретировании, самотеке, набивке, торкретировании сухим способом или обмазке и их способ формирования.

B1

036340

036340

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к огнеупорным составам на основе магнезии. Кроме того, изобретение относится к использованию литевых огнеупорных составов на основе магнезии, а также к способам производства монолитных огнеупорных футеровок с использованием упомянутых литевых огнеупорных составов на основе магнезии.

Уровень техники, к которой относится изобретение

Огнеупорные материалы являются материалами, имеющими свойства, которые делают их пригодными для использования в качестве термостойких барьеров в условиях высоких температур. Магнезиальные огнеупорные материалы (оксид магния, MgO) нашли широкое применение в черной и цветной металлургии в качестве футеровок для металлургических резервуаров, ковшей, печей, тиглей и другого оборудования для защиты от химических и механических деформаций, вызванных жидким металлом и/или шлаком. Магнезиальные огнеупорные материалы часто содержат значительные количества элементарного углерода или углеродсодержащих соединений для повышения производительности. Традиционно, магнезиальные футеровки были изготовлены путем сборки магнезиальных или магнезия-углеродистых кирпичей у внутренней стенки резервуара или оборудования, которое должно быть защищено.

В отличие от футеровок, собранных из отдельных предварительно подготовленных кирпичей, неформованные огнеупорные материалы обладают способностью образовывать бесшовные футеровки и часто упоминаются как монолитные материалы. Монолитные материалы особенно полезны в качестве футеровок для подовых плит вагранки и сифоновых огнеупорных блоков, доменных печей, магистральных проводов, вторичных и качающихся желобов, а в более общем смысле резервуаров или желобов резервуаров, литевых ковшей, разливочных желобов, реакционных камер и желобов, которые содержат, направляют поток, или подходят для вспомогательной промышленной обработки жидких металлов и шлаков или любых других высокотемпературных жидкостей, твердых веществ или газов. Огнеупорные материалы на основе оксида магния (монолитные) предпочтительно используются в тех областях, где шлаки и газообразные среды являются основными, так как они устойчивы к щелочным материалам.

Магнезия имеет сильное родство к воде, в жидкой или газообразной форме, и реагирует с водой с образованием брусита. Формирование или присутствие гидратированной магнезии в огнеупорном составе имеет сильное пагубное воздействие на окончательные характеристики монолитной огнеупорной футеровки. Например, слоеная структура бруситовых кристаллов, образованных вокруг частиц магнезии, может образовывать блоки огнеупорного состава в виде частиц, которые замедляют процесс литья после образования литевой (влажной) смеси огнеупорного бетона. Если гидратация магнезии происходит после установки футеровки, это может привести к трещинообразованию футеровки, так как превращение магнезии в брусит происходит с высокообъемным расширением. В прошлом использовали добавки, которые предназначены для подавления гидратации MgO, такие как, например, винная кислота, лимонная кислота, борная кислота, фторид магния и микрокремнезем. Присутствие таких добавок, однако, имеет отрицательное воздействие на свойства текучести, механическую прочность, огнеупорность (стабильность при повышенной температуре), стоимость, наряду с некоторыми другими.

В настоящее время магнезия-углеродистые монолитные составы не являются общедоступными. Магнезиальные литевые огнеупорные составы могут быть использованы в качестве торкретов для восстановления магнезии-углеродистых кирпичных футеровок. Предоставление магнезии-углеродистых литевых огнеупорных составов, с одной стороны, обеспечило бы внедрение монолитных магнезии-углеродистых футеровок, а с другой стороны, обеспечило бы использование этих составов в качестве торкрета для восстановления магнезии-углеродистых кирпичных футеровок, имеющих улучшенную совместимость с кирпичными футеровками.

Важные свойства огнеупоров - это их механические, химические и термические сопротивления. Механическое сопротивление обычно оценивается с использованием предела прочности при изгибе (MOR; также известный как предел прочности на изгиб) и предела прочности при сжатии (CCS). В данной области техники значения MOR - 50 кг/см² или более, CCS - 100 кг/см² или более считаются приемлемыми для использования в качестве монолитных огнеупоров.

Таким образом, задача настоящего изобретения предоставить литевые огнеупорные составы на основе магнезии и углерода, а также имеющие улучшенные свойства.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение определено в прилагаемой формуле изобретения.

В частности, настоящее изобретение воплощено посредством литевого огнеупорного состава, состоящего из множества сухих компонентов и множества жидких компонентов, содержащий в расчете на общую массу литевого огнеупорного состава:

- (a) между 85 и 95 мас.% магнезиального наполнителя;
- (b) между 0,1 и 10 мас.% углеродистого материала;
- (c) между 0,1 и 5 мас.% антиоксиданта; а также
- (d) безводное связующее; где

состав содержит не более чем 2 мас.% воды; где связанный углерод в составе, как определено в со-

ответствии с индийским стандартом: 1350, ч. 1, 1984, это не более чем примерно 10 мас.% связанного углерода; и где антиоксидант выбирают из карбида бора, карбида кремния, нитрида кремния, бориды кальция, бориды циркония, металлического алюминия, металлического цинка, металлического кремния, металлического бария, металлического титана, одного или нескольких алюминидо-магниевого сплавов, одного или нескольких цинко-магниевого сплавов, одного или нескольких цинко-алюминидо-магниевого сплавов или их комбинаций.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения углеродистый материал состава, по меньшей мере, частично присутствует в виде покрытия на поверхности состава магниидо-ного наполнителя. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения покрытие на поверхности магниидо-ного наполнителя дополнительно содержит одно или несколько безводных связующих, или один или несколько твердых углеводородов, или один или несколько антиоксидантов, или их комбинацию.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения углеродистый материал, присутствующий в литевом огнеупорном составе, выбирают из природного графита, синтетического графита, нефтяного кокса, сажи, плавкого углерода, смолы и их комбинаций.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения антиоксидант, присутствующий в литевом огнеупорном составе, выбирают из карбида бора, карбида кремния, нитрида кремния, бориды кальция, бориды циркония, металлического алюминия, металлического цинка, металлического кремния, одного или нескольких алюминидо-магниевого сплавов, одного или нескольких цинко-магниевого сплавов, одного или нескольких цинко-алюминидо-магниевого сплавов, или их комбинаций, таких как, например, металлического алюминия и/или карбида бора.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения безводное связующее, присутствующее в литевом огнеупорном составе, содержит одну или несколько фенольных смол, или одну или несколько эпоксисоединений, или их комбинацию. Альтернативно, безводное связующее, присутствующее в литевом огнеупорном составе, содержит одну или несколько этерифицированных жирных кислот, таких как этерифицированные растительные масла, или биодизели, или их комбинации. Этерифицированная жирная кислота может иметь молекулярную массу в диапазоне от 1000 до 10000 и/или вязкость в диапазоне от 20 до 150 сП.

В соответствии с дополнительными вариантами осуществления настоящего изобретения литевой огнеупорный состав может дополнительно содержать одну или несколько добавок, таких как, например, диспергаторы, модификаторы вязкости, отвердители, ускорители, поверхностно-активные вещества и/или сшивающие катализаторы.

Кроме того, важная часть настоящего изобретения использование литевом огнеупорного состава для формирования или восстановления монолитного огнеупорного состава посредством литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки, торкретирования сухим способом или обмазки, например для формирования монолитной огнеупорной футеровки.

Кроме того, часть настоящего изобретения является способом изготовления монолитной огнеупорной футеровки, содержащим стадии: обеспечение смеси по меньшей мере из части упомянутого множества сухих компонентов с целью получения сухой смеси, обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов, за исключением отвердителей, с целью получения жидкой смеси, смешивание предоставленной сухой смеси с предоставленной жидкой смесью и в некоторых случаях добавление одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литевом огнеупорного состава, укладка полученного гомогенизированного литевом огнеупорного состава с использованием литья, вибрационного литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки или торкретирования сухим способом и отверждение встроенного гомогенизированного литевом огнеупорного состава с целью получения монолитной огнеупорной футеровки. В некоторых случаях один или несколько отвердителей добавляют в гомогенизированный литевой огнеупорный состав перед стадией укладки.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения по меньшей мере часть углеродистого материала включают в смесь из одного или нескольких жидких компонентов при предоставлении смеси из одного или нескольких жидких компонентов.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения способ используют для предоставления монолитных огнеупорных футеровок, имеющих предел прочности при изгибе (MOR) в диапазоне от 50 кг/см² или более, например от 50 до 200 кг/см², и/или предел прочности при сжатии (CCS) в диапазоне от 100 кг/см², например от 100 до 400 кг/см², и/или пористость в диапазоне от 5 до 12%. Отверждение на конечной стадии способа может быть осуществлено при температуре от 150 до 250°C, как например, при температуре от 180 до 220°C, например при температуре около 200°C, в течение от 12 до 36 ч, например в течение примерно 24 ч.

Кроме того, часть настоящего изобретения представляет собой способ восстановления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий стадии: обеспечение смеси по меньшей мере из части упомянутого множества сухих компонентов с целью получения сухой смеси, обеспечение смеси из одного или нескольких жидких компонентов, за исключением отвердителей, с целью получения жидкой смеси, смешивания

вание предоставленной сухой смеси с предоставленной жидкой смесью и, в некоторых случаях, добавление одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литевального огнеупорного состава, введение упомянутого гомогенизированного литевального огнеупорного состава, полученного в конце стадии (с), в монолитную огнеупорную футеровку, которая должна быть восстановлена, с использованием обмазки; и отверждение упомянутого введенного гомогенизированного литевального огнеупорного состава, полученного в конце стадии (е), с целью получения восстановленной монолитной огнеупорной футеровки. В некоторых случаях один или несколько отвердителей добавляют в гомогенизированный литевой огнеупорный состав перед стадией укладки.

Следует понимать, что нижеследующее подробное описание настоящего изобретения и ссылки на экспериментальные результаты относятся к примерным вариантам осуществления настоящего изобретения и их не следует ограничивать объемом формулы изобретения.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение в соответствии с прилагаемой формулой изобретения предоставляет, по существу, безводный магниезиальный состав на основе магнезии для использования в качестве литевального огнеупорного материала. Было обнаружено, что сочетание безводных связующих, антиоксидантов и углеродистых материалов с магниезиальным наполнителем предоставляет литевые огнеупорные составы, которые могут быть использованы как для производства монолитных огнеупорных футеровок, так и в качестве торкретированных составов для восстановления поврежденного огнеупорных (кирпичных) структур.

Оксид магния.

В соответствии с настоящим изобретением литевой огнеупорный состав содержит от 50 до 99 мас.% MgO, такого как наполнитель MgO. Содержание оксида магния литевального огнеупорного состава может быть выше примерно 60 мас.%, такое как, например, выше примерно 70 мас.%, такое как, например, от примерно 80 до 98 мас.% или от примерно 85 до 95 мас.%. Магнезия, содержащаяся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть коммерчески доступной плавленной магнезией, которая обычно имеет чистоту примерно 97%.

Магнезия, содержащаяся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может иметь широкое распределение частиц по размерам меньше 5 мм так, что она содержит значительные количества частиц, имеющих диаметр частицы от 2 до 5 мм, и частиц, имеющих диаметр от 1 до 2 мм, и частиц, имеющих диаметр от 0,5 до 1 мм, и частиц, имеющих диаметр меньше 0,5 мм, и частиц, имеющих размер 170 меш (88 мкм) или меньше.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения распределение частиц по размеру магнезии, используемой в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, является многомодальным распределением, таким как, например, бимодальное распределение. Как используется здесь, в бимодальном распределении частиц по размерам, отображающая кривая которого показывает два различных пика, так и в многомодальном, отображающая кривая показывает два или более различных пика. Например, кривая, отображающая распределение частиц по размерам магнезии, содержащейся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может иметь первый максимальный пик при размере частиц от 2 до 5 мм и второй максимальный пик при размере частиц меньше чем 88 мкм. Кроме того, например, кривая, отображающая распределение частиц по размерам магнезии, содержащейся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может иметь первый максимальный пик при размере частиц от 2 до 5 мм и три дополнительных максимальных пика при размере частиц примерно 40 мкм, примерно 18 мкм и примерно 4 мкм. Кроме того, магнезия, содержащаяся в составе в соответствии с настоящим изобретением, может содержать сверхтонкий компонент, состоящий из (а) измельченной магнезии (плавленной магнезии или жженой магнезии из морской воды или намывной жженой магнезии) с d_{50} между 1,5 и 4 мкм или близким к размеру кристалла; или (b) осажденной (каустической) магнезии, имеющей d_{50} меньше 1,5 мкм и удельную площадь поверхности по БЭТ методу в диапазоне от 5 до 500 м²×г⁻¹; или (с) магнезии, полученной в результате химической дезинтеграции магниевых силикатов и имеющей удельную площадь поверхности по методу БЭТ в диапазоне от 1 до 10 м²×г⁻¹.

Углеродистый материал.

Углеродистый материал, содержащийся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть выбран из широкого разнообразия углеродистых соединений, включающих в себя природный графит, синтетический графит, нефтяной кокс, сажу, плавкий углерод, смолу и их комбинации. Углеродистый материал может быть выбран таким образом, чтобы общий литевой огнеупорный состав по настоящему изобретению не содержал более чем 10 мас.% связанного углерода. Специалисту в данной области техники будет понятно, что жидкие компоненты состава в соответствии с изобретением не будут предоставлять составу любой связанный углерод. Связанный углерод в продукте будет, таким образом, образовываться только из твердых углеродистых материалов. В одном варианте осуществления это не является предпочтительным, чтобы углеродистый материал выбирали из смолы, дерева или угля.

В одном из вариантов осуществления углеродистый материал присутствует в виде среднетермальной сажи. В одном варианте осуществления углеродистый материал, по меньшей мере, частично присутствует в виде пластинок графита, имеющих средний размер частиц меньше чем 72 меш (менее 200 мкм).

В одном из вариантов осуществления углеродистый материал, по меньшей мере, частично присутствует в литевом огнеупорном составе в соответствии с изобретением в виде графита в покрытии на поверхности частиц магнезии. Покрытые частицы магнезии получают посредством смешивания частиц графита с органическим связующим с последующей обработкой частиц магнезии с упомянутой комбинацией графит/связующее. Использование графита в покрытиях на частицах магнезии в соответствии с настоящим изобретением имеет то преимущество, что часто встречающаяся проблема химии поверхности графита, такую как пониженная смачиваемость и высокий коэффициент формы, ведущих к ухудшению свойств смешивания в огнеупоре и понижающих его текучесть, избегают.

Антиоксидант.

Антиоксидант, содержащийся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, выбирают из одного или нескольких карбидных материалов, или из одного или нескольких нитридных материалов, или из одного или нескольких боридных материалов, или из одного или нескольких металлов или металлических сплавов, или из их комбинаций. Более конкретно, он может быть выбран из ряда веществ, включающих в себя карбид бора, карбид кремния, нитрид кремния, борид кальция, борид циркония, металлический алюминий, металлический цинк, металлический кремний, металлический барий, металлический титан, алюминиево-магниевый сплав, цинко-магниевый сплав, цинко-алюминиево-магниевый сплав и их комбинации.

В одном варианте осуществления антиоксидант представляет собой металлический алюминий и/или карбид бора, такой как, например, смесь металлического алюминия и карбида бора. В одном варианте осуществления металлический алюминий может присутствовать в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением в количестве от 0,1 до 5 мас.%, таком как, например, в количестве от 1 до 3 мас.%, таком как, например, примерно 2 мас.%. В одном варианте осуществления карбид бора может присутствовать в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением в количестве от 0,1 до 5 мас.%, таком как, например, в количестве от 0,5 до 2 мас.%, таком как, например, примерно 1 мас.%.

В одном из вариантов осуществления не является предпочтительным, когда антиоксидант выбирают из нитрида ферросилиция, из SiAlON (оксинитридов) или из щелочных металлов.

Безводное связующее.

Безводное связующее, содержащееся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть выбрано из (а) многоатомных соединений, (b) эпоксидных соединений, в некоторых случаях в сочетании с аминными отвердителями, (с) изоцианатов, (d) агентов, изменяющих скорость реакции, или сшивающих агентов, (е) полиэфирных смол, (g) разбавителей, (h) поверхностно-активных агентов, а также их комбинаций.

В одном из вариантов осуществления многоатомные соединения для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из фенольной резольных смол, полиэфирполиолов, включающих в себя полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, политетраметилгликоль; сложных полиэфирполиолов из алифатических и/или ароматических поликарбонатов, поликапролактонов, адипатов, терефталатов и их смесей. Также пригодными в соответствии с настоящим изобретением являются полигидроксилированные натуральные масла и/или их производные, такие как льняное масло и касторовое масло. В одном варианте осуществления неотъемлемое содержание воды гидроксидного несущего элемента не превышает 2,0 мас.%. Полифункциональные водосодержащие соединения, используемые в настоящем изобретении, могут иметь молекулярную массу в диапазоне от 600 или выше и количество функциональных групп 2 или более. Примеры конкретных многоатомных соединений дополнительно включают в себя, но не ограничиваются ими, Valires RO 100.02, Valires RO 100.42, Valires RD 300.25, Cogrosol 433264, такие соединения, как описано в "Химии и технологии полиолов для полиуретанов", как опубликовано Smithers Information Ltd (январь 2005) на с. 400-407, 424-431 и 439-455. В одном варианте осуществления многоатомный компонент или смесь компонентов должна содержаться в литевом огнеупорном составе в соответствии с изобретением в количестве в диапазоне от 1,0 до 6,0 мас.% в расчете на общую массу состава.

В одном из вариантов осуществления эпоксисоединения для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть жидкостью, имеющей эквивалентную эпоксидную массу в диапазоне от 150 до 250 (г/экв.). Вязкость эпоксидной смолы может быть в диапазоне от 500 до 20000 мПа·с, например в диапазоне от 500 до 15000 мПа·с. Количество функциональных групп эпоксидной смолы может быть 2 или более глицидильных групп на молекулу. Подходящим исходным эпоксидным материалом может быть эпихлоргидрин-функционализованная новолачная смола (доступная под торговым названием D.E.N*431 эпоксидный Novalak от DOW), и те, которые описаны в "Химии и технологии полиолов для полиуретанов", как

опубликовано Smithers Information Лтд (январь 2005) на с. 455, 456. В одном варианте осуществления эпоксисоединения или их смесь могут содержаться в литевом огнеупорном составе в соответствии с изобретением в количестве в диапазоне от 1,0 до 6,0 мас.% в расчете на общую массу состава. Эпоксисоединения в некоторых случаях используют в сочетании с аминными отвердителями.

В одном из вариантов осуществления изоцианаты для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из ароматических изоцианатов, алифатических изоцианатов или комбинации ароматических и алифатических изоцианатов. Изоцианаты могут иметь количество функциональных групп изоцианата (-NCO) 2 или более. Конкретные изоцианаты могут быть полиизоцианатами, такими как 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат (H12MDI), 1,4-циклогександиизоцианат (CHDI), 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианат, т.е. изофорондиизоцианат (IPDI), 2,4- и 2,6-толуолдиизоцианат (TDI) или их смеси, толуиленидиизоцианат, 2,2'-, 2,4'- и/или 4,4'-дифенилметилендиизоцианат (MDI) или их смеси, 1,2-нафтилендиизоцианат, ксилолдиизоцианат, тетраметилксиллолдиизоцианат (TMXDI) и их смеси. Дополнительные подходящие изоцианаты для использования в настоящем изобретении являются коммерчески доступными, например, от BAYER (Lupranat), BASF (Desmodur), Huntsman (Suprasec) или других поставщиков. Связанные полиизоцианаты, и те, которые содержат гетероатомы, также пригодны для использования в настоящем изобретении и включают в себя полиизоцианаты, содержащие карбамидные, уретановые, биуретовые, аллофонатные, эритидиндионовые, изоциануратные, имидные, карбодиимидные, уретонимидные группы и подобные им. Один подходящий изоцианат для использования в настоящем изобретении является полимерной формой MDI с вязкостью в диапазоне от 100 до 5000 мПа·с, например от 100 до 2000 мПа·с. Также подходящими для настоящего изобретения являются форполимеры на основе изоцианата, синтезированные из полиизоцианатов, многоатомные соединения, форполимеры изоцианата. Все вышеперечисленные многоатомные соединения пригодны в качестве исходных материалов для синтеза форполимеров полиизоцианата с количеством -NCO 2 или более. Содержание изоцианата может быть в диапазоне от 10 до 50 мас.% от содержания общего связующего в составе и может составлять от 0,5 до 5,0 мас.% от содержания литьевого огнеупорного состава в соответствии с изобретением.

В одном из вариантов осуществления агенты, изменяющие скорость реакции, или сшивающие агенты для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из двухвалентных металлических катализаторов, таких как металлы, способные образовывать подходящие окислительно-восстановительные пары, выбранные из соединений, содержащих кобальт, свинец, марганец, церий, кальций, цинк, цирконий или их смеси. В одном варианте осуществления они могут быть выбраны из 2-этилгексоната свинца, 2-этилгексоната и 2-этилгексоната церия. Эти агенты имеют двойную функцию как полиуретановый катализатор или инициатор радикальной полимеризации в полиэфирных смолах. В одном варианте осуществления агенты, изменяющие скорость реакции, или сшивающие агенты должны содержаться в литевом огнеупорном составе согласно изобретению в сочетании с многоатомным компонентом в количестве в диапазоне от 0,1 до 5,0 мас.% в расчете на общую массу многоатомного компонента. Эпоксисоединения в некоторых случаях используют в сочетании с DPA (N-(3-диметиламинопропил)-N,N-диизопропаноламин) и/или аминной ускоряющей добавкой.

В одном из вариантов осуществления полиэфирная смола для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, может быть виниловым полиэфиром, не содержащим стирол (например, растворенном в метакрилатах), который является сшиваемым с перекисью и окислительно-восстановительными парами металла (коммерческое название - Alcotac Premium 100). Она может быть использована в сочетании с другими связующими и выступать в качестве активного разбавителя в составе в соответствии с настоящим изобретением.

В одном из вариантов осуществления разбавители для использования в качестве безводных связующих, содержащихся в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением, могут быть выбраны из органических и неорганических сложных эфиров, алифатических и ароматических углеводов. Подходящие органические сложные эфиры включают в себя, но не ограничиваются ими, фталевую кислоту, адипиновую кислоту, себациновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, итаконовую кислоту и лимонную кислоту. Подходящие неорганические сложные эфиры включают в себя, но не ограничиваются ими, триэтилфосфат и трис-(1-хлор-2-пропил) фосфат. Подходящие ароматические углеводороды включают в себя ксилолы, толуол, нафталин, растворяющую нефть тяжелую ароматику, гидрированные нафтендовые дистилляты и керосин (фракционный дистиллят от 90 до 152,5°C). Подходящие продукты переработки масел включают в себя полимеризованное масло кешью и касторовое масло. Подходящие коммерческие разбавители доступны под торговыми названиями Sovermol 1058, Durez 37033, Nytex 4700, Nyprint 863 и Nyflex 223. В одном варианте осуществления разбавитель или смесь разбавителей может содержаться в литевом огнеупорном составе согласно изобретению в количестве в диапазоне от 0,1 до 1,0 мас.% в расчете на общую массу состава.

В одном варианте осуществления поверхностно-активный агент для использования в качестве без-

водного связующего, содержащегося в литевом огнеупорном составе согласно настоящему изобретению, может быть Soisperse® 3000 (полимерным диспергатором, предоставляемым Lubrizol, Лтд., Блейкли, Великобритания; № по реестру 86753-77-7) и функционирует, чтобы повысить характеристики укладки литьевого огнеупорного состава согласно настоящему изобретению. В одном варианте осуществления поверхностно-активный агент, содержащийся в литевом огнеупорном составе согласно настоящему изобретению, присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 1,0 мас.% в расчете на общую массу состава.

В одном из вариантов осуществления связующее, присутствующее в литевом огнеупорном составе согласно изобретению, представляет собой одну или несколько этерифицированных жирных кислот (EFA), таких как этерифицированные растительные масла и/или этерифицированные биодизели, присутствующие в составе, как часть покрытия графита и EFA на агрегированных частицах магнезии. В одном варианте осуществления этерифицированная жирная кислота имеет молекулярную массу, варьирующуюся в диапазоне от 1000 до 10000, и/или вязкость в диапазоне от 20 до 150 сП.

В одном из вариантов осуществления это не является предпочтительным, когда связующее представляет собой термопластичную смолу или природную смолу.

Содержание влаги.

Литевые огнеупорные составы по настоящему изобретению являются особенными в том, что они содержат не более чем 2 мас.% воды, например не более чем 1 мас.% воды или даже не более чем 0,5 мас.% воды. Не существует технического нижнего предела для количества воды, присутствующей в составах, так как вода не требуется в составе согласно изобретению, чтобы эффективно работать. Как описано во вступительной части настоящей заявки, вода часто вредна для работы огнеупоров, содержащих магнезию, вследствие образования брусита в составе, в результате гидратации магнезии. Нижний предел содержания воды в составе определяется внешними факторами, такими как влага в атмосфере, стоимость и легкость осушки компонентов и оборудования и т.д. Любая вода, присутствующая в составе, есть там изначально и не включается в качестве отдельного или заблаговременно подготовленного компонента. В соответствии с настоящим изобретением литевый огнеупорный состав имеет твердые и (безводные) жидкие компоненты, которые делают смесь литевой и/или огнеупорной. Было показано, что безводные жидкие компоненты обеспечивают достаточную текучесть состава для того, чтобы быть практичными для укладки, например, в металлургических ковшах, чтобы образовывать монолитные огнеупорные футеровки после отверждения.

Связанный углерод.

В соответствии с настоящим изобретением литевый огнеупорный состав содержит не более чем 10 мас.% связанного углерода. В одном варианте осуществления литевый огнеупорный состав содержит не более чем 8 мас.% и не менее чем 3 мас.% связанного углерода, например не более чем 6 мас.% связанного углерода, в том числе, например, от 3,5 до 5,5 мас.% связанного углерода. Связанный углерод является производным твердых углеводородов, присутствующих в составе. Включение твердых углеводородов позволяет получить улучшенную теплопроводность, термостойкость и/или стойкость к коррозии в конечном продукте.

Количество связанного углерода в составе определяют в соответствии с методикой индийского стандарта IS 1350 (ч. 1, 1984). Согласно этому стандарту 1 г материала сушат при 108°C в течение одного часа. Потеря веса отражается как процент влаги (А). Затем 1 г материала обрабатывают при температуре 800°C в течение одного часа, а оставшийся материал отражается как зола (В). Затем 1 г материала обрабатывают при температуре 900°C в течение 7 мин в условиях воздушного исключения. Потеря веса, минус (А), отражается как летучее вещество (С). Связанный углерод определяется как процентное содержание по формуле 100-А-В-С.

Количества связанного углерода различных компонентов, используемых в соответствии с настоящим изобретением, показаны в следующей табл. А:

Таблица А

Материал	Связанный углерод, %
Плавная магнезия, покрытая графитом	3,8
Среднетермальная сажа	99,5
В ₄ С	18
Графит, покрытый EFA	60
Плавкий углерод, полученный из каменноугольной смолы	82,5
Пластинки графита (94%)	94

Использование составов.

Было обнаружено, что, кроме того, литевые огнеупорные составы пригодны для использования в формировании монолитных огнеупорных футеровок для металлургических резервуаров посредством литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки или торкретирования сухим способом. Они также пригодны в качестве растворов торкретирования или обмазочных растворов для восста-

новления магнезии-углеродистых кирпичных футеровок. Способы формирования монолитных огнеупорных футеровок и восстановления магнезии-углеродистых кирпичных футеровок известны в данной области техники.

Эти использования образуют часть изобретения согласно настоящей заявке.

Способ формирования.

В соответствии с настоящим изобретением литые огнеупорные составы могут быть получены посредством: (a) обеспечения смеси, по меньшей мере, частью упомянутого множества сухих компонентов литого огнеупорного состава настоящего изобретения с целью получения сухой смеси; (b) обеспечения смеси одним или несколькими жидкими компонентами любого из литых огнеупорных составов настоящего изобретения с целью получения жидкой смеси; (c) смешивания сухой смеси с жидкой смесью и, в некоторых случаях, добавления одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литого огнеупорного состава; (d) в некоторых случаях, добавления одного или нескольких отвердителей в упомянутый гомогенизированный литой огнеупорный состав; (e) укладки упомянутого гомогенизированного литого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (c) или (d), с использованием литья, вибрационного литья, распылительного литья, самотека, набивки или торкретирования сухим способом и (f) отверждения упомянутого встроенного гомогенизированного литого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e) с целью получения монолитной огнеупорной футеровки. В конце стадии (e) состав оставляют схватиться, чтобы предоставить керамический сырец для отверждения на стадии (f). Во время стадии схватывания состав просто оставляют при комнатной температуре. Во время стадии отверждения (f) происходит образование связи для развития прочности и устойчивости схватившейся монолитной футеровки, и состав может быть нагрет до температуры от 150 до 250°C или до температуры примерно 200°C в течение периода от 12 до 36 ч, например в течение примерно 24 ч, во время стадии отверждения (f).

В соответствии с одним альтернативным вариантом осуществления стадии (b) и (d) проводят одновременно на стадии (b'). В этом случае любой отвердитель в композиции сначала смешивают с одним или несколькими дополнительными жидкими компонентами (стадии (b) и (d)), и после этого сухую смесь и жидкую смесь (включающую любой отвердитель) смешивают с возможным добавлением одного или нескольких безводных связующих с целью получения гомогенизированного литого огнеупорного состава. Упомянутый гомогенизированный литой огнеупорный состав затем может быть использован на дополнительной стадии (e') в процессе торкретирования с последующим отверждением (f) с целью получения монолитной огнеупорной футеровки.

В соответствии с одним альтернативным вариантом осуществления по меньшей мере часть углеродистого материала в литом огнеупорном составе не включают в предоставленную твердую смесь, но включают или растворяют в жидкой смеси стадии (b).

Примеры

В дальнейшем предел прочности при изгибе (MOR) и предел прочности при сжатии (CCS) были измерены в соответствии с индийским стандартом IS 10570. Испытания на текучесть были проведены в соответствии с европейским стандартом EN 1402.

Пример 1.

В соответствии с первоначальными исследованиями литой огнеупорный состав на основе магнезии, содержащий безводные связующие, согласно настоящему изобретению сравнивали с составами, содержащими водные системы. Составы сравнивали по (a) интенсивности потока после смешивания и (b) по их устойчивости к гидратации с использованием визуального наблюдения трещин, затем составы выдерживали в течение 24 ч при температуре 80°C при относительной влажности 90%. Составы перечислены в табл. 1 с указанными общими жидкостными количествами.

Таблица 1

	Сравнительный пример	Пример 1
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	23	30
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	14	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	13	10
Плавленая магнезия 97 -0,5 мм	14	14
Плавленая магнезия 97 -170 меш	26,5	29,4
Реактивная магнезия	3	
Среднетермальная сажа	3,6	3,6
Металлический алюминий		2
V ₄ C	0,7	1
SNMP	0,2	
Натриевая соль полинафталин сульфоновой кислоты	0,035	
Лимонная кислота	0,03	
Высокоалюминатный цемент	2	
Полипропиленовое волокно	0,05	
% воды	5,7	
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения		4,37
Ускоритель		0,01
Разбавитель		0,7
Общее количество жидкости-1		5,08
Отвердитель (Жидкость-2)		0,9
Общее количество жидкости (Жидкость-1+Жидкость-2)	5,7	5,98
Связанный углерод (%)	3,71	3,76

Разбавитель, используемый в примере 1, представляет собой этерифицированный жирный эфир. Реологические свойства составов приведены в табл. 2

Таблица 2

	Сравнительный пример	Пример 1
T ₀ , %	100	101
T ₃₀ , %	100	70
Время схватывания, минуты	90	240

Оба состава имеют похожие свойства текучести, в то время как время схватывания состава в соответствии с настоящим изобретением длиннее, но все еще приемлемо. Что касается устойчивости к гидратации, было обнаружено, что в сравнительном примере образование трещин было высоким, что связано с образованием брусита в составе, наряду со слабым массовым связыванием. С другой стороны, никакого развития трещины не наблюдалось в примере 1 согласно изобретению.

Дополнительные эксперименты показали, что образование брусита в сравнительном примере достигало максимума при температуре 150°C.

Было сделано заключение, что концепция изобретения с использованием безводного связующего позволяет иметь более лучшую и более легкую дисперсию углерода (графита), чем в воде, что показано посредством более лучшей текучести при постоянной объемной доле жидкостей. Кроме того, присутствие безводного связующего приводит к высокой устойчивости в гидратационном испытании, в то время как состав на водной основе имеет очень плохую устойчивость в гидратационном испытании.

Примеры 2-5.

Четыре литьевых огнеупорных состава в соответствии с изобретением были приготовлены наряду с составом с магнезиальным силикатным гидратным связующим (высокодисперсный оксид кремния и вода, включенные в состав). Составы приведены в табл. 3

Таблица 3

	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Сравни- тельный Пример 2
Плавная магнезия 97 2-5 мм	30		30	30	23
Плавная магнезия 97 1-2 мм	10		10	10	14
Плавная магнезия 97 0,5/1 мм	10	10	9	9	13
Плавная магнезия 97 - 0,5 мм	14	14	18	18	14
Плавная магнезия 97 - 170 меш	19	19	18	14,4	28
Покрытая графитом плавная магнезия 97 2/5мм		30			
Покрытая графитом плавная магнезия 97 1/2мм		10			
Плавная магнезия 97 250 меш	10,4	10,4	6,4	10	
Графит, покрытый EFA			1,33		
Плавкий углерод, полученный из каменноугольной смолы			1	1	
Графит + 72 меш (пластинки 94%)				1	
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04	0,04	0,04	
Высокодисперсный оксид кремния	0	0	0	0	5
Среднетермальная сажа	3,6	3,6	3,6	3,6	3
Металлический алюминий	2	2	2	2	
V_4C	1	1	1	1	
Модифицированный окси- лигнин	0	0	0	0	0,35
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	4,2	4,63	5,03	4,63	
Ускоритель	0,0096	0,005	0,005	0,005	
Разбавитель	0,673	0,7	0,7	0,7	
Общее количество жидкости-1	4,88	5,33	5,735	5,335	
Отвердитель (жидкость- 2)		0,95	0,72	0,95	
% воды	0	0	0	0	4,8
Общее количество жидкости (жидкость 1+2)	5,75	6,285	6,455	6,285	4,8
Связанный углерод (%)	3,76	5,28	5,38	5,52	2,98

Состав в соответствии с примером 2 аналогичен примеру 1. Состав в соответствии с примером 3 содержит магнезию, покрытую графитом. Состав в соответствии с примером 4 содержит графит, покрытый этерифицированными жирными кислотами, и плавкий углерод, полученный из смолы. Состав в соответствии с примером 5 содержит графитовые пластинки, имеющие диаметр частиц в диапазоне от 106 до 250 мкм, и плавкий углерод, полученный из смолы.

Реологические свойства составов и CCS неотвержденных составов представлены в табл. 4

Таблица 4

	Сравнительный Пример 2	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
T ₀ , %	130	97	100	76	72
T ₃₀ , %	130	35	30	0	55
Время схватывания, минуты	420	135	150	180	270
ССС (1 день), кг/см ²	30	24	18	20	18

Сделан вывод, что в то время как составы согласно примерам 2-5 имеют реологические свойства, которые не так хороши, как в сравнительном примере 2, значения остаются в пределах допустимого диапазона.

Дополнительные тесты.

Составы примеров 1-5 и сравнительного примера 2 были отверждены/спечены при различных условиях, и физические данные, полученные для предела прочности при изгибе (MOR), предела прочности при сжатии (ССС), непрерывного линейного изменения (PLC), кажущейся пористости (AP), объемной плотности (BD) и полной пористости (TP), представлены в табл. 5-7

Таблица 5

	Сравнительный Пример 2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
MOR, кг/см ²	238	80	93	56	109,5	53
ССС, кг/см ²	603	183	151,33	128,67	198,5	173
AP, %	5,5	8,3		7,68	8,025	6,65
BD, г/см ³	2,97	2,75		2,74	2,67	2,61
TP, %	8,6	12,22				

Примеры 1-5 отверждены при 200°C в течение 24 ч; сравнительный пример отвержден при 150°C в течение 24 ч

Таблица 6

	Сравнительный Пример 2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
MOR, кг/см ²	67	39,5	48,5	45	66	66
ССС, кг/см ²	316	132	150,67	168	184	174
PLC, %	-0,12	-0,18	-0,15	-0,56	-0,06	-0,12
AP, %	14,23	13,23	13,82	14,91	14,09	6,65
BD, г/см ³			2,65	2,69	2,61	2,61
TP, %			16,67			

Примеры 1-5 обжигали при температуре 800°C в течение 3 ч; сравнительный пример обжигали при 1000°C в течение 3 ч

Таблица 7

	Сравнительный Пример 2	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
MOR, кг/см ²	147	32	51,5	47	26	26
ССС, кг/см ²	350	161	179	150,5	149,5	63
PLC, %	0,12	0,18	0,33	0,13	0,305	0,62
AP, %	13,81	13,23		15,81	16,225	15,61
BD, г/см ³				2,68	2,59	2,52

Примеры 1-5 и сравнительный пример обжигали при 1550°C в течение 3 ч.

Сделан вывод, что несмотря на то, что значения MOR и СССР в составах согласно настоящему изобретению не столь высоки, как в сравнительном примере, они, тем не менее, считаются приемлемыми для использования. Кроме того, было показано, что никакого значительного ухудшения непрерывного

линейного изменения, пористости и объемной плотности не наблюдается в литевом огнеупорном составе в соответствии с настоящим изобретением.

Составы в соответствии с примерами 2-5 и сравнительным примером 2, а также коммерчески полученный MgO-C кирпич, были в дальнейшем испытаны на их коррозионную стойкость. Стойкость к коррозии была испытана с помощью испытания на индукционной печи с 9060 г стали (AFNOR XC 48) и 600 г шлака, используя три цикла плавки, каждый по 2 ч. Использованный шлак имел следующий состав: Al₂O₃ - 8,10 мас.%; CaO - 44,39 мас.%; Cr₂O₃ - 0,14 мас.%; FeO - 15,44 мас.%; K₂O - 0,18 мас.%; MgO - 5,58 мас.%; MnO - 1,82 мас.%; Na₂O - 0,11 мас.%; P₂O₅ - 0,97 мас.%; SO₃ - 0,70 мас.%; SiO₂ - 21,72 мас.%; TiO₂ - 0,66 мас.%; ZrO₂ - 0,05 мас.%; V₂O₅ - 0,14 мас.%. После каждого цикла шлак был заменен непрореагировавшим шлаком. Реальная температура, измеренная с помощью пирометра, должна быть 1654°C (средняя) и 1743°C (максимальная). Коммерчески полученный кирпич был получен от огнеупоров Тата, содержал 97,4% чистого MgO и имел кажущуюся пористость 3,7%, объемную плотность 2,98 г/см³, CCS 342 кг/см², и содержание углерода, определенное с помощью элементного анализа, 10,9 мас.% (как указано производителем). Результаты коррозионных испытаний представлены в табл. 8

Таблица 8

	Сравнительный Пример 2	MgO-C кирпич	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
Глобальная коррозия (мм ²)	1849,5	178,3	888,5	792	819	690,5

Показано, что составы в соответствии с примерами 2-5 значительно улучшили коррозионную стойкость по сравнению со сравнительным примером 2, хотя и не так сильно, как кирпичи MgO-C в соответствии с существующим уровнем техники. По этой причине составы согласно примерам 2-5 являются подходящими как в качестве литевых огнеупорных составов для формирования монолитной футеровки, так и в качестве торкретированных составов для восстановления и/или замены поврежденных кирпичей в огнеупорных кирпичных футеровках.

Примеры 7 и 8. Распределение частиц по размеру.

Были приготовлены литевые огнеупорные составы в соответствии настоящему изобретению, в которых магнезиальный компонент имеет многомодальное распределение частиц по размерам. Их будут сравнивать с примером 1, а компоненты составов приведены в табл. 9

Таблица 9

	Пример 1	Пример 7	Пример 8
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	30	30	40
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10	10	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	10	10	7
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	14	14	8
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =14 мкм)	29,4	19	18,4
Плавленая Магнезия 97-170 меш (d ₅₀ = 7 мкм)		10,4	0
Плавленая Магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =3 мкм)			10
Среднетермальная сажа	3,6	3,6	3,6
Металлический алюминий	2	2	2
V ₄ C	1	1	1
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04	0,04
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	4,37	4,2	4,37
Ускоритель	0,01	0,0096	0,01
Разбавитель	0,7	0,673	0,7
Общее количество жидкости-1	5,08	4,88	5,08
Отвердитель (жидкость-2)	0,9	0,865	0,9
Общее количество жидкости (жидкость-1 + жидкость-2)	5,98	5,75	5,98
Связанный углерод (%)	3,76	3,76	3,76

Реологические свойства составов приведены в табл. 10

Таблица 10

	Пример 1	Пример 7	Пример 8
T ₀ , %	101	97	92
T ₃₀ , %	70	35	80
Время схватывания, минуты	240	135	270
Время смачивания (минуты)	4	3	3
Мягкость смеси	Хорошая	Хорошая	Очень хорошая

Время схватывания было измерено с помощью следующего способа испытания: Состав был перемешан со смачиванием в течение 3 мин и затем помещен в форму, и был подвержен вибрации в течение 2×30 с. Уплотненный состав затем выдерживали при 20°C и схватывание испытывалось каждые 15 мин с помощью металлического гвоздя, сильно вдавленного в верхнюю поверхность огнеупора. Время схватывания достигается, когда прохождение гвоздя составляет не более чем 2 мм в глубину. Время смачивания оценивали по изменению звука во время подготовки смоченного образца литейной смеси, а данные используются для сравнения испытанных образцов. Мягкость смеси оценивали путем ощупывания материала рукой после смачивающего перемешивания литейного материала.

Таким образом, было показано, что использование многомодального распределения частиц по размерам приводит к дополнительно улучшенным реологическим свойствам литейных огнеупорных составов в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры 9-11. Добавление поверхностно-активных веществ.

Были приготовлены литейные огнеупорные составы в соответствии с настоящим изобретением, в которых различные поверхностно-активные вещества были также добавлены в смесь. Они будут сравнены с примером 8, и компоненты составов приведены в табл. 11

Таблица 11

	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	40	40	40	40
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10	10	10	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	7	7	7	7
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	0	0	0	0
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =14 мкм)	18,4	18,4	18,4	18,4
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =7 мкм)	0	0	0	0
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =3 мкм)	10	10	10	10
Среднетермальная сажа	3,6	3,6	3,6	3,6
Металлический алюминий	2	2	2	2
В ₄ С	1	1	1	1
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04	0,04	0,04
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	4,37	3,89	3,95	3,89
Ускоритель	0,01	0,0098	0,01	0,0098
Разбавитель	0,7	0,687	0,7	0,687
Поверхностно-активное вещество 1 (S-Активный полимерный диспергатор)	0	0,1	0	0
Поверхностно-активное вещество 2 (Сложный эфир карбоновой кислоты с гидроксильной функциональной группой-108)	0	0	0,5	0
Поверхностно-активное вещество 3 (Раствор сополимера с присадочной аффинной группой)	0	0	0	0,1
Общая содержание жидкости -1	5,08	4,68	5,16	4,68
Отвердитель (жидкость-2)	0,9	0,795	0,81	0,795
Общее содержание жидкости (Жидкость-1 + Жидкость-2)	5,98	5,48	5,97	5,48
Связанный углерод (%)	3,76	3,76	3,76	3,76

Поверхностно-активное вещество 1 - это Solsperse® 3000, полимерный диспергатор, предоставленный Lubrizol, Лтд., Блейкли, Великобритания; № по реестру 86753-77-7. Поверхностно-активное вещество 2 - это DISPERBYK-108, сложный эфир карбоновой кислоты с гидроксильной функциональной группой с пигментной аффинной группой, предоставленное ВУК Asia Pacific Private ЛТД. (ВУК-Chemie GmbH, Везель, Германия). Поверхностно-активное вещество 3 DISPERBYK-103, раствор сополимера, имеющий присадочную аффинную группу, также предоставленное ВУК Asia Pacific Private ЛТД.

Реологические свойства составов приведены в табл. 12

Таблица 12

	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11
T ₀ , %	92	118	90	105
T ₃₀ , %	80	105	60	60
Время схватывания, минуты	270	480	210	150
Время смачивания (минуты)	3	3	3	3
Мягкость смеси	Очень хорошая	Отличная	Очень хорошая	Выдающаяся

Время схватывания, время смачивания и мягкость были оценены, как показано выше. Эти примеры показывают, что добавление поверхностно-активных веществ позволяет дополнительно снизить количество жидкости, необходимой в литевых огнеупорных составах в соответствии с настоящим изобретением. Примеры 9 и 11 требуют еще более пониженное количество общей жидкости - 5,48%, давая отличные и выдающиеся результаты для мягкости смеси и имея улучшенную текучесть по сравнению с составом, не включающим в себя поверхностно-активное вещество, что приведет к улучшенным параметрам укладки. Это показывает дополнительное преимущество составов в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры 12 и 13. Использование различных сортов углеродистого материала.

Были приготовлены литевые огнеупорные составы в соответствии с настоящим изобретением, в которых были использованы различные сорта и количества углеродистого материала. Они будут сравниваться с примером 11, а компоненты составов приведены в табл. 13

Таблица 13

	Пример 11	Пример 12
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	40	40
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	10	10
Плавленая магнезия 97 0,5/1 мм	7	7
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	8	7
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =14 мкм)	18,4	18,4
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =7 мкм)	0	0
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =3 мкм)	10	10
Среднетермальная сажа	3,6	3,6
Металлический алюминий	2	2
V ₄ C	1	1
Полипропиленовое волокно	0,04	0,04
Графит от 80 до 150 меш (94% пластинок)	0	1
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	3,89	3,89
Ускоритель	0,0098	0,0098
Разбавитель	0,687	0,687
Поверхностно-активное вещество 3 (Раствор сополимера с присадочной аффинной группой)	0,1	0,1
Общее количество жидкости-1	4,68	4,68
Отвердитель (жидкость-2)	0,795	0,795
Общее количество жидкости (Жидкость-1+Жидкость-2)	5,48	5,48
Связанный углерод (%)	3,76	4,70

Реологические свойства составов приведены в табл. 14

Таблица 14

	Пример 11	Пример 12
T ₀ , %	105	85
T ₃₀ , %	60	50
Время схватывания, минуты	150	150
Время смачивания (минуты)	3	3
Мягкость смеси	Выдающаяся	Хорошая

Время схватывания, время смачивания и мягкость были оценены, как показано выше. Эти примеры показывают, что добавление поверхностно-активных веществ позволяет дополнительно снизить количество жидкости, необходимой в литевых огнеупорных смесях в соответствии с настоящим изобретением. Пример 12 показывает, что положительные эффекты настоящего изобретения поддерживаются, когда изменяется количество и тип углеродистого материала.

Пример 14. Восстановление состава.

Как и любой другой монолитной футеровке, MgO-C футеровке после использования также необходимо восстановление, чтобы улучшить производительность. Восстановление может быть сделано путем затирки/литья по первоначальной MgO-C футеровке, которая должна быть очищена и увлажнена перед обмазкой. В этом случае безводная суспензия, состав и отобранные свойства которой представлены в табл. 15 и 16, используется для увлажнения перед применением MgO-C обмазки (примеры 15, 16), представленной в табл. 17-19

Таблица 15

Пример 14	
Кал. магнезиальный углеродный шамот (-0,09 мм)	54,80
Пыль пластичной глины	3,00
PROLAC 7014 A (Смола Novalac)	40,50
Катализатор гексамин	3,00

Таблица 16

Пример 14		
Время схватывания	Минуты	Не установлено при комнатной температуре
Вязкость	сПз	200000

Таблица 17

	Пример 15		Пример 16
Плавленая магнезия 97 2-5 мм	6	Кал. магнезиальный углеродный шамот 2/5 мм	6
Плавленая магнезия 97 1-2 мм	14	Кал. магнезиальный углеродный шамот 2/3 мм	14
Плавленая магнезия 97 0.5/1 мм	19	Кал. магнезиальный углеродный шамот 1/2 м	19
Плавленая магнезия 97-0,5 мм	12	Кал. магнезиальный углеродный шамот 0.5/1 м	12
Плавленая магнезия 97-170 меш	10	Кал. магнезиальный углеродный шамот -0,5 м	10
Плавленая магнезия 97-170 меш (d ₅₀ =14 мкм)	31,4	Кал. магнезиальный углеродный шамот -170 меш	31,4
Среднетермальная сажа	3,6	Углерод N 990	3,6
Порошок металлического алюминия	2	Порошок металлического алюминия	2

В ₄ С	1	В ₄ С	1
Полипропиленовое волокно	0,04	Полипропиленовое волокно	0,04
Графит -400 меш	1	Графит -400 меш	1
Пыль пластичной глины	1	Пыль пластичной глины	1
Жидкость-1		Жидкость-1	
Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	10	Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	10
Ускоритель	0,2	Ускоритель	0,05
Жидкость-2		Жидкость-2	
Отвердитель	2	Отвердитель	2

Свойства жидкостей 1 и 2, используемых в примерах 15 и 16, представлены в табл. 18

Таблица 18

Продукт	Прекурсор высокомолекулярного многоатомного соединения	Отвердитель
Кислотное число	<7	
Вязкость (сПз)	410+/-20	
Удельный вес	0,97	
-NCO содержание		30-32

Реологические свойства и другие выбранные свойства из примеров 15 и 16 представлены в табл. 19

Таблица 19

	Пример 15	Пример 16
Текучесть T ₀ , %	63	87
T ₃₀ , %	жесткий	40
Время схватывания	1 час	3 часа
200°C/24 часа		
BD, г/см ³	2,3	2,26
MOR, кг/см ²	66	106
CCS, кг/см ²	172	241

Реологические свойства, время схватывания, объемная плотность, предел прочности при изгибе и предел прочности при сжатии были оценены, как показано выше. Эти примеры показывают, что положительные эффекты настоящего изобретения поддерживаются, когда материал применяется в качестве обмазки для восстановления MgO-C футеровки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Литевой огнеупорный состав, состоящий из множества сухих компонентов и множества жидких компонентов, содержащий, в расчете на общую массу литьевого огнеупорного состава:

- (a) между 85 и 95 мас.% магнезиального наполнителя;
- (b) между 0,1 и 10 мас.% углеродистого материала;
- (c) между 0,1 и 5 мас.% антиоксиданта; а также
- (d) безводное связующее; где

состав содержит не более, чем 2 мас.% воды; где связанный углерод в составе, как определено в соответствии с Индийским Стандартом: 1350, часть 1, 1984, это не более, чем примерно 10мас.% связанного углерода; и где антиоксидант выбирают из карбида бора, карбида кремния, нитрида кремния, бориды кальция, бориды циркония, металлического алюминия, металлического цинка, металлического кремния, металлического бария, металлического титана, одного или нескольких алюминиево-магниевого сплавов, одного или нескольких цинко-магниевого сплавов, одного или нескольких цинко-алюминиево-магниевого сплавов, или их комбинаций.

2. Литевой огнеупорный состав по п.1, в котором углеродистый материал, по меньшей мере, частично присутствует в покрытии на поверхности магнезиального наполнителя.

3. Литевой огнеупорный состав по любому из пп.1-2, в котором углеродистый материал выбирают из природного графита, синтетического графита, нефтяного кокса, сажи, плавкого углерода, смолы, и их комбинации.

4. Литевой огнеупорный состав по любому из пп.1-3, в котором антиоксидант представляет собой металлический алюминий или карбид бора, или их смесь.

5. Литевой огнеупорный состав по любому из пп.1-4, в котором безводное связующее содержит

одну или несколько фенольных смол или одно или несколько эпокси-соединений, или их комбинацию.

6. Литевой огнеупорный состав по любому из пп.1-5, в котором безводное связующее содержит одну или несколько этерифицированных жирных кислот, таких как этерифицированные растительные масла или биодизели, или их комбинации.

7. Литевой огнеупорный состав по п.6, в котором этерифицированная жирная кислота имеет молекулярную массу в диапазоне от 1000 до 10000 и/или вязкость в диапазоне от 20 до 150 сПз.

8. Литевой огнеупорный состав по любому из пп.1-7, в котором магнезиальный наполнитель имеет бимодальное распределение частиц по размерам, так, что первый пик находится в крупнозернистой области между размером частиц 2 и 5 мм, и второй пик находится в сверхтонкой области размера частиц.

9. Литевой огнеупорный состав по любому из пп.1-8, дополнительно содержащий один или несколько (а) диспергаторов, (b) модификаторов вязкости, (с) отвердителей, (d) ускорителей, (e) поверхностно-активных веществ, и/или (f) сшивающих катализаторов.

10. Применение литьевого огнеупорного состава по любому из пп.1-9 для формирования монолитного огнеупорного состава посредством литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки или торкретирования сухим способом.

11. Применение литьевого огнеупорного состава по любому из пп.1-9 для литья, вибрационного литья, распылительного литья, торкретирования, самотека, набивки, торкретирования сухим способом или обмазки.

12. Применение по п.11 для формирования монолитной огнеупорной футеровки или для восстановления магнезиально-углеродных кирпичных футеровок.

13. Способ изготовления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(а) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп.1-8, для получения сухой смеси;

(b) обеспечение смеси жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп.1-8, для получения жидкой смеси;

(с) смешивание сухой смеси с жидкой смесью с последующим добавлением одного или нескольких безводных связующих, для получения гомогенизированных литевых огнеупорных составов;

(e) нанесение гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (с), с использованием литья, вибрационного литья, распылительного литья, самотека, набивки, или торкретирования сухим способом;

(f) отверждение нанесенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e), для получения монолитной огнеупорной футеровки.

14. Способ по п.13, дополнительно включающий этап (d) добавления одного или нескольких отвердителей к гомогенизированным литевым огнеупорным составам, полученным на этапе (с).

15. Способ изготовления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(а) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп.1-8, для получения сухой смеси;

(b') обеспечение смеси из жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов по пп.1-8, для получения жидкой смеси;

(с) смешивание сухой смеси с жидкой смесью для получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава с последующим добавлением одного или нескольких безводных связующих;

(e) нанесение гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (с), с использованием торкретирования;

(f) отверждение встроенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (e), для получения монолитной огнеупорной футеровки

16. Способ по любому из пп.13-15, в котором на стадии (b) или (b'), возможно, по меньшей мере, часть углеродистого материала по любому из пп.1-8 включают в смесь одного или нескольких жидких компонентов.

17. Способ по любому из пп.13-16, в котором полученная монолитная огнеупорная футеровка имеет физические данные, полученные для предела прочности при изгибе (MOR) в диапазоне от 50 кг/см² или более, и/или физические данные, полученные для предела прочности при сжатии (CCS) в диапазоне от 50 кг/см² или более, и/или пористость в диапазоне от 5 до 12%.

18. Способ восстановления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(а) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп.1-9, для получения сухой смеси;

(b) обеспечение смеси жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп.1-8, для получения жидкой смеси;

(с) смешивание сухой смеси с жидкой смесью с целью получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава с последующим добавлением одного или нескольких безводных связующих;

(e) введение гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (с), в монолитную огнеупорную футеровку, которая должна быть восстановлена, с использованием процесса обмазки;

(f) отверждение введенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (е), для получения восстановленной монолитной огнеупорной футеровки.

19. Способ по п.18, дополнительно содержащий дополнительный этап d) добавление одного или нескольких отвердителей к гомогенизированному литьевому огнеупорному составу.

20. Способ восстановления монолитной огнеупорной футеровки, содержащий:

(a) обеспечение смеси из, по меньшей мере, части множества сухих компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп.1-9, для получения сухой смеси;

(b') обеспечение смеси из жидких компонентов любого из литевых огнеупорных составов пп.1-9, для получения жидкой смеси;

(c) смешивание сухой смеси с жидкой смесью для получения гомогенизированного литьевого огнеупорного состава с последующим добавлением одного или нескольких безводных связующих;

(e) введение гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (с), в монолитную огнеупорную футеровку, которая должна быть восстановлена, с использованием процесса обмазки;

(f) отверждение введенного гомогенизированного литьевого огнеупорного состава, полученного в конце стадии (е), для получения восстановленной монолитной огнеупорной футеровки.

