



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 205 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 464/89

(51) Int.Cl.⁵ : **C09K 3/10**
C09K 3/12, C04B 35/66, 35/68

(22) Anmeldetag: 1. 3.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1994

(45) Ausgabetag: 25.10.1994

(30) Priorität:

1. 3.1988 DE 3806554 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-AS1471297 DE-AS1257051 DE-AS1274489 DE-OS2119668
DE-OS3304119 US-PS3729329

(73) Patentinhaber:

DIDIER-WERKE AG
D-6200 WIESBADEN (DE).

(72) Erfinder:

WIELAND GÜNTER DIPL.ING.
WIESBADEN (DE).

(54) FEUERFESTE MASSEN ODER KITTE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Feuerfeste Massen oder Kitte, enthaltend übliche Feuerfestmaterialien und Fettsäuren als temporäre Bindemittel, sowie gegebenenfalls andere übliche Bestandteile, welche Massen oder Kitte unter Verwendung von 1 bis 8 Gew.-% flüssigen, langkettigen Fettsäuren mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und 0,2 bis 4 Gew.-% reaktivem MgO, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, hergestellt sind.

Die Massen oder Kitte sind als Stampfmassen, Slingermassen, Pressmassen zum Herstellen von Briketts, Gießmassen oder Vibriermassen oder zur Herstellung von feuerfesten Steinen verwendbar.

AT 398 205 B

Die Erfindung betrifft feuerfeste Massen oder Kitten, enthaltend übliche Feuerfestmaterialien und fettsäuren als temporäres Bindemittel sowie gegebenenfalls andere übliche Bestandteile, sowie die Verwendung solcher Massen und Kitten.

Es ist bereits bekannt, bei feuerfesten Massen oder Kitten fette Öle oder Fett als temporäres Bindemittel einzusetzen. Diese wirken jedoch nur als Folge ihrer schmierigen Konsistenz, wobei sie jedoch bei der nachfolgenden Anwendung solcher Massen oder Kitten, d.h. bei deren Aufheizen wie auch andere organische, kohlenstoffhaltige Materialien als Folge ihrer thermischen Zersetzung ein bindendes Kohlenstoffgerüst bilden können. Aus der DE-AS 1 471 297 sind ungebrannte oder gebrannte Materialien auf Basis von Magnesiumoxid, MgO, bekannt, die beim Bau von Behältern, wie Ofen zum Schmelzen von Metallen eingesetzt werden können.

Diese vorbekannten, feuerfesten Materialien auf der Basis von MgO enthalten 0,1 bis 15 Gew.-% wenigstens einer aliphatischen Hydroxytricarbonsäure oder eines Salzes oder eines Esters einer solchen Säure, z.B. Zitronensäure oder deren Salze. Durch die Verwendung von solchen Hydroxytricarbonsäuren bzw. deren Salze oder Ester, die vorzugsweise wasserlöslich sein sollen, wird eine abbindende Mischung, d.h. eine zementähnliche Mischung erhalten. Das Magnesiumoxidmaterial soll nicht plastisch und fein verteilt sein, als Beispiel ist hier totgebrannter Magnesit genannt. Weiterhin ist aus der DE-AS 1 257 051 ein feuerfestes Einstampfgemisch bekannt, welches mittels nichtwässriger, kohlenstoffhaltiger Bindemittel in Form eines ungesättigten, fließfähigen Pechs, das bei der Destillation von pflanzlichen Ölen zum Entfernen der Fettsäuren als Rückstand gewonnen wird, gebunden wird, wobei solche Rückstandspeche auch als Fettsäurepeche bezeichnet werden, d.h. solche Peche enthalten noch ungesättigte Fettsäuren und weisen eine Säurezahl von 30 bis 60 auf. Die zusammen mit diesen Fettsäurepechen eingesetzten, feuerfesten Materialien können auch basische Aggregate sein, z.B. Dolomit, totgebrannter Magnesit, hartgebranntes Kalziumoxid oder Gemische hiervon. Weiterhin ist aus der DE-AS 1 274 489 ein temporäres Bindemittel für keramisch gebundene, basische, feuerfeste Materialien bekannt, wobei das Bindemittel aus einer Mischung eines mittleren und/oder harten Pechs und eines Fettsäurepechs besteht, wobei das Fettsäurepech eine Säurezahl von vorteilhafterweise 20 bis 40 aufweisen soll. Sowohl gemäß der DE-AS 1 257 051 als auch der DE-AS 1 274 489 werden als basische, übliche Feuerfestmaterialien nur totgebrannte Materialien verwendet. Auch gemäß der DE-OS 21 19 668 wird als temporäres Bindemittel ein Fettsäurepech verwendet, wobei hier jedoch noch zusätzlich gekörntes Phosphorpentoxid, P₂O₅, verwendet wird. Gemäß dieser DE-OS wird im Fall der Verwendung von Magnesit als Feuerfestmaterial totgebrannter Magnesit verwendet.

Aus der DE-OS 33 04 119 sind basische feuerfeste Massen bekannt, welche 3 bis 8 Gew.-% Bindemittel enthalten, wovon 0,1 bis 2 Gew.-% siliziumorganische Verbindungen sein müssen, neben denen u.a. auch ungesättigte Öle wie Ölsäure vorliegen können, wobei jedoch nichts über einen Gehalt an reaktionsfähigem MgO in dieser DE-OS 33 04 119 ausgesagt ist.

Weiter sind aus der US-PS 3 729 329 Bindemittelsysteme für feuerfeste Stampfmassen bekannt, welche aus einem Mineralöl und Magnesiumstearat bestehen, wobei das Öl als zum Stampfen erforderlich und das Magnesiumstearat als für ein Abbinden erforderlich bezeichnet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von feuerfesten Massen oder Kitten, welche lagerfähig sind, d.h. längere Zeit verarbeitsfähig und insbesondere plastisch bleiben, die jedoch nach ihrer Anwendung, z.B. als Stampfmassen, Preßmassen oder als Kitten zum Ausfügen die ihnen erteilte Form behalten und bei der Anwendung, d.h. beim Aufheizen rißfreie Auskleidungen ohne Fugen ergeben, die eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Schlackenangriff und Rißbildung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß langkettige, flüssige Fettsäuren in Verbindung mit reaktionsfähigem MgO ein solches temporäres Bindemittel bilden, wodurch die ausgezeichneten Eigenschaften der hiermit erhaltenen Massen oder Kitten bei ihrer Verarbeitung und bei ihrer Verwendung, d.h. nach dem Aufheizen oder Brennen im Gebrauch, erreicht werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe dienen daher feuerfeste Massen oder Kitten der im Oberbegriff des Anspruches 1 genannten Art, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie unter Verwendung von 1-8 Gew.-% flüssigen langkettigen Fettsäuren mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und 0,2 bis 0,4 Gew.-% reaktionsfähigem MgO, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, hergestellt sind.

Vorteilhafterweise kann das reaktionsfähige MgO kaustisch gebranntes und/oder feingemahlene Magnesia- und/oder Dolomit-Sintermehl sein.

Vorteilhafterweise kann die Fettsäure eine ungesättigte Fettsäure, z.B. eine Öl- oder Linolsäure, sein.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die feuerfesten Massen oder Kitten zusätzlich noch ein Streckmittel. Beispiele für solche bevorzugt verwendeten Streckmittel sind Mineralöle, fette Öle, Standöl, Heizöl, Lecithin, Bitumen, Teeröl (Anthracenöl), Teer, Pech oder Wachse, insbesondere Weichwaxse. Hierdurch kann die Plastizität der erfindungsgemäßen Masse oder Kitten beliebig eingestellt

werden; weiterhin kann hierdurch erreicht werden, daß bei der Anwendung der Massen oder Kitten, d.h. bei deren Aufheizen und Zersetzung der in ihnen enthaltenen, organischen Bestandteile ein höherer, prozentualer Anteil von durch Zersetzung der organischen Inhaltsstoffe gebildeten Kohlenstoff entsteht, was für gewisse Anwendungszwecke vorteilhaft sein kann.

5 Übliche, gegebenenfalls enthaltene Bestandteile können z.B. grenzflächenaktive Stoffe, eine chemische Bindung bewirkende Stoffe, wie Monoaluminiumphosphat oder auch faserartige Bestandteile, wie mineralische Fasern oder Kohlenstofffasern, sein. Ein weiterer, gegebenenfalls, enthaltener Bestandteil kann auch feinstzerteiltes, d.h. mehlformiges Feuerfestmaterial sein, z.B. Tonerde, Bauxitstaub oder Cr_2O_3 (grün).

Die Fettsäuremenge beträgt 1,0 bis 8 Gew.-% und die Menge des reaktionsfähigen MgO 0,2 bis 4
10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung. Bei Überschreiten einer Menge von 8 Gew.-% an Fettsäure und 4 Gew.-% des reaktionsfähigen MgO wird im allgemeinen keine Steigerung der vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitung und bei der Anwendung der Massen oder Kitten erzielt. Selbstverständlich ist es jedoch möglich, daß auch das übliche Feuerfestmaterial aus aktivem, eventuell gekörntem, MgO-Kauster besteht, so daß die zuvor genannte, bevorzugte Obergrenze von 4 Gew.-% des
15 reaktionsfähigen MgO auch ohne weiteres überschritten werden kann. Besonders bevorzugt sind feuerfeste Massen oder Kitten, welche als übliches Feuerfestmaterial MgO enthalten. Vorteilhafterweise ist diese MgO-Feuerfestmaterial ein totgebrannter Magnesit oder Dolomit.

Die erfindungsgemäßen Massen und Kitten werden besonders bevorzugt als Stampfmassen zur Auskleidung von Öfen eingesetzt, jedoch auch als Slingermassen, Gießmassen oder Vibriermassen. Sie können
20 auch zu Brikette, z.B. durch Pressen, weiterverarbeitet werden. In gleicher Weise können auch feuerfeste Steine daraus hergestellt werden.

Die bei den erfindungsgemäßen, feuerfesten Massen oder Kitten eingesetzten, flüssigen, langkettigen, organischen Fettsäuren weisen Kohlenstoffzahlen oberhalb von 8, vorzugsweise oberhalb von 12 auf. Dabei kann es sich um einzelne Fettsäuren oder die handelsüblichen Fettsäuregemische handeln. Im allgemeinen
25 besitzen die Fettsäuren keine Kohlenstoffzahlen höher als 30. Es werden ungesättigte Fettsäuren verwendet, die bei Normaltemperatur flüssig sind; Beispiele hierfür sind Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure, d.h. Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen.

Das in den erfindungsgemäßen, feuerfesten Massen oder Kitten in Verbindung mit den Fettsäuren eingesetzte, reaktionsfähige MgO ist üblicherweise ein relativ feinteiliges Material, d.h. es weist üblicherweise
30 eine Korngröße unterhalb von 0,5 mm und vorteilhafterweise unterhalb von 0,2 mm auf. Es ist jedoch auch die Verwendung von mehlartigem reaktionsfähigem MgO, d.h. mit einer Korngröße unterhalb von 0,09 mm und vorzugsweise von 0,044 mm möglich.

Es wurde nun gefunden, daß beim Vermischen von z.B. reiner Ölsäure, welche eine dünnflüssige Flüssigkeit darstellt, mit reaktionsfähigem MgO, ein zähes, klebriges Produkt erhalten wird, welches in den
35 erfindungsgemäßen Massen oder Kitten das temporäre Bindemittel darstellt. Es wird daher angenommen, daß zwischen der Fettsäure und dem reaktionsfähigen MgO eine chemische Reaktion erfolgt. Ob bei einer solchen chemischen Reaktion Wasser freigesetzt wird oder das Wasser selbst gebunden bleibt, ist nicht bekannt. Es wurden jedoch keine nachteiligen Eigenschaften festgestellt, z.B. eine allmähliche Zerstörung von mit einem erfindungsgemäßen, temporären Bindemittel gebundenen Stampfkörpern, z.B. Dolomit-
40 Stampfkörpern. Das Reaktionsprodukt aus der Fettsäure und dem reaktionsfähigen MgO, welches eine zähe, klebrige Masse darstellt, bedingt daher wahrscheinlich die vorteilhaften Eigenschaften sowohl bei der Verarbeitung als auch bei der Anwendung der hiermit hergestellten feuerfesten Massen oder Kitten.

Die in den erfindungsgemäßen, feuerfesten Massen oder Kitten enthaltenen Feuerfestmaterialien sind übliche Feuerfestmaterialien, vorzugsweise basische Feuerfestmaterialien. Beispiele hierfür sind gebrannter
45 Dolomit, gebrannter Magnesit, gebrannter Kalk oder Mischungen hiervon. Es können jedoch auch andere Feuerfestmaterialien wie Chromerz, Aluminiumoxid, Silikate oder Siliziumdioxid (Quarz) als Feuerfestmaterialien oder als Zumischung zu den zuvor genannten basischen Feuerfestmaterialien verwendet werden.

Der hier verwendete Ausdruck "übliche Feuerfestmaterialien" umfaßt die Feuerfestmaterialien üblicher Klassierung, wobei die maximale Korngröße üblicherweise 12 mm und vorteilhafterweise 6 mm beträgt. Der
50 Ausdruck "übliche Feuerfestmaterialien" umfaßt jedoch auch einen gewissen Anteil an feinstzerteilten Materialien wie mehlartige Materialien, wobei dieser Anteil bis zu 40 % der Feuerfestmaterialien betragen kann.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

55 Beispiel 1

Dieses Beispiel betrifft eine Herdstampfmasse. Es wurden 65 Gew.-Teile eines totgebrannten Magnesits mit einer Korngröße von 0,2 bis 4 mm und 35 Gew.-Teile mehlartiger, totgebrannter Sintermagnesit mit

einer Korngröße bis zu 0,09 mm in einem Mischer zusammen mit 0,3 Gew.-Teilen eines reaktionsfähigen MgO mit einer maximalen Korngröße von 0,1 mm vermischt. Hierzu wurde eine flüssige Mischung von 1,8 Gew.-Teilen Ölsäure, 1,2 Gew.-Teilen Mineralöl und 0,8 Gew.-Teilen Standöl zugegeben und in einem Mischer bei Umgebungstemperatur von etwa 22°C für 15 Minuten vermischt. Es wurde eine bröselige Stampfmasse erhalten, die eine Lagerzeit von mehr als 4 Wochen besaß und zum Ausstampfen eines Herdes leicht verwendet werden konnte. Nach Aufheizen der gestampften Auskleidung konnten hierin keine Risse festgestellt werden.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch als flüssiger Bestandteil eine Mischung von 0,8 Gew.-Teilen Ölsäure und 1,9 Gew.-Teilen Lecithin verwendet wurde. Die hierbei erhaltene Stampfmasse war besonders gut zur Herstellung von Wandteilen geeignet.

Beispiel 3

Es wurde eine Stampfmasse aus 80 Gew.-Teilen gekörntem Dolomitsinter mit einer Korngröße von 0,5 bis 4 mm, 20 Gew.-Teilen mehlartigem Sinterdolomit mit einer maximalen Korngröße von 0,2 mm und 0,5 Gew.-Teilen reaktionsfähigem MgO mit einer maximalen Korngröße von 0,1 mm sowie einer flüssigen Mischung von 3 Gew.-Teilen Ölsäure, 0,5 Gew.-Teilen Lecithin und 0,8 Gew.-Teilen Standöl entsprechend der Arbeitsweise von Beispiel 1 hergestellt. Diese Masse war eine ausgezeichnete Stampfmasse für Pfannen.

Beispiel 4

100 Gew.-Teile reaktionsfähiges MgO mit einer Korngröße von 0 bis 4 mm wurden mit 9 Gew.-Teilen Bindeteer und 5 Gew.-Teilen Ölsäure in einem Mischer vermischt, was eine bröselige Masse ergab, die zur Herstellung von Briketts auf einer Walzenpresse verwendet wurde. Diese Briketts waren sehr gut geeignet, die Schlacken, die in Gefäßen zur Herstellung von Stahl auftreten, chemisch und physikalisch vorteilhaft zu regulieren.

Beispiel 5

Aus 65 Gew.-Teilen eines totgebrannten Magnesits mit einer Korngröße von 0,2 bis 4 mm und 35 Gew.-Teilen mehlartigem, totgebranntem Sintermagnesit mit einer Korngröße bis zu 0,09 mm, 0,5 Gew.-Teilen eines reaktionsfähigen MgO mit einer maximalen Korngröße von 0,1 mm, 3,5 Gew.-Teilen Ölsäure, 3,5 Gew.-Teilen Weichwachs, 2,3 Gew.-Teilen Teer und 2 Gew.-Teilen Pech wurde eine Mischung hergestellt, welche zunächst in Form eines Breis vorlag. Diese Mischung war nach etwa 2 Tagen von pastenförmiger Konsistenz. Diese Mischung kann bei heißen Öfen als in der Hitze zu verflüssigende Gießmasse verwendet werden.

Beispiel 6

Die Arbeitsweise von Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei folgende Mischung verwendet wurde:
100 Gew.-Teile der Mischung an totgebranntem Magnesit der unterschiedlichen Korngrößen, 0,3 Gew.-Teile reaktionsfähiges MgO mit einer maximalen Korngröße von 0,1 mm, 2 Gew.-Teile Ölsäure, 3,5 Gew.-Teile des in Beispiel 5 verwendeten Bindeteers, 2 Gew.-Teile des in Beispiel 5 verwendeten Hartpechs und 5 Gew.-Teile Bitumen. Diese Mischung lag zuerst in breiförmiger Konsistenz vor und war nach 2 Tagen zu einem Kitt verfestigt. Dieser Kitt konnte ebenfalls als in der Hitze sich verflüssigende Gießmasse bei der Reparatur von heißen Öfen verwendet werden.

Beispiel 7

100 Gew.-Teile Sinterdolomit in einer Korngröße von 0 - 7 mm wurden mit 9 % Bitumen und 5 % Ölsäure sowie 1 % reaktionsfähigem MgO in einem Mischer vermengt, wobei eine bröselige Masse erhalten wurde, die zur Herstellung von Briketts auf einer Walzenpresse geeignet war. Diese Briketts wurden für Reparaturen von verschlissenen Teilen eines Konverters, z.B. der Schrottaufschlagstelle, mit Erfolg eingesetzt.

Beispiel 8

100 Gew.-Teile einer Mischung aus totgebranntem Magnesit unterschiedlicher Korngrößen mit 0,4 Gew.-Teilen reaktionsfähigem MgO, 2 Gew.-Teilen Ruß, 1 Gew.-Teil zähflüssigem Mineralöl und 2 Gew.-
 5 Teilen Ölsäure wurde in einem Mischer bei 20 °C gründlich vermengt. Diese Mischung ließ sich auf einer Presse zu Formsteinen verpressen. Die Formsteine konnten ohne oder mit Nachbehandlung, wie z.B. Tempern, zur Zustellung von metallurgischen Gefäßen verwendet werden.

Patentansprüche

10

1. Feuerfeste Massen oder Kitten, enthaltend übliche Feuerfestmaterialien und Fettsäuren als temporäres Bindemittel, sowie gegebenenfalls andere übliche Bestandteile, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie unter Verwendung von 1 bis 8 Gew.-% flüssigen, langkettigen Fettsäuren mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und 0,2 bis 4 Gew.-% reaktionsfähigem MgO, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung herge-
 15 stellt sind.

2. Feuerfeste Massen oder Kitten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das reaktionsfähige MgO kaustisch gebranntes MgO und/oder feingemahlene Magnesia- und/oder Dolomit-Sintermehl ist.

20

3. Feuerfeste Massen oder Kitten nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fettsäure eine Öl- oder Linolsäure ist.

4. Feuerfeste Massen oder Kitten nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Streckmittel enthalten.

25

5. Feuerfeste Massen oder Kitten nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Streckmittel Mineralöle enthalten.

30

6. Verwendung der Massen oder Kitten nach den vorhergehenden Ansprüchen als Stampfmassen, Slingermassen, Pressmassen zum Herstellen von Briketts, Gießmassen oder Vibriermassen.

7. Verwendung der Massen nach den vorhergehenden Ansprüchen zur Herstellung von feuerfesten Steinen.

35

40

45

50

55