



(51) МПК
С04В 18/16 (2006.01)
С04В 41/82 (2006.01)
С04В 35/66 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013112357/03, 23.02.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 23.02.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 27.05.2011 DE 102011102649.9

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2014 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 10.05.2015 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 2060640 A1, 20.05.2009. EP 1464419 B1, 24.05.2006. US 4141751 A, 27.02.1979. SU 1531398 A1, 07.01.1993. EP 0263489 A1, 13.04.1988

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.03.2013

(86) Заявка РСТ:
 EP 2012/053093 (23.02.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/163555 (06.12.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

**КЕССЕЛЬХАЙМ Бертрам (DE),
 ШТАЛЬ Саша (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

РЕФРАТЕХНИК ХОЛДИНГ ГМБХ (DE)

(54) ОГНЕУПОРНЫЙ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ГРАНУЛЯТ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к огнеупорному восстановленному грануляту и может применяться в производстве огнеупорных бетонов и пластичных масс, например, для заделки лётков, для литья под давлением или в составе огнеупорных строительных растворов. Огнеупорный восстановленный гранулят из механически обработанного материала сколов и/или материала износа представляет собой зерна, имеющие на поверхности средство покрытия, причем средство покрытия является водоотталкивающим и состоит из а)

гидрофобизатора или б) комбинации из фенольной смолы и ее отвердителя, причем гранулят имеет рН от 6 до 8,5 у высокоглиноземистых материалов и от 9 до 12 у магнетитовых материалов в водной среде; предел прочности зерен на сжатие по DIN 4226 части 3, или EN 13055-1/2002 от 8 до 150 Н/мм². Технический результат изобретения - исключение влияния химических загрязнений и избыточной удельной поверхности материала сколов на затвердевание огнеупорной массы и механические

свойства футеровок. 3 н. и 15 з.п. ф-лы, 1 табл.

R U 2 5 4 9 9 4 1 C 2

R U 2 5 4 9 9 4 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 18/16 (2006.01)
C04B 41/82 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013112357/03, 23.02.2012**

(24) Effective date for property rights:
23.02.2012

Priority:

(30) Convention priority:
27.05.2011 DE 102011102649.9

(43) Application published: **27.09.2014** Bull. № 27

(45) Date of publication: **10.05.2015** Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: **19.03.2013**

(86) PCT application:
EP 2012/053093 (23.02.2012)

(87) PCT publication:
WO 2012/163555 (06.12.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KESSEL'KhAJM Bertram (DE),
ShTAL' Sasha (DE)**

(73) Proprietor(s):

REFRATEKHNİK Kholding GMBKh (DE)

(54) **FIREPROOF RESTORED GRANULATE, METHOD OF OBTAINING AND APPLYING IT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to fireproof restored granulate and can be applied in production of fireproof concretes and plastic masses, for instance, for sealing bee-entrances, for injection moulding or in composition of fireproof mortars. Fireproof restored granulate from mechanically processed material of splits and/or wear material represents grains, which have coating means on the surface, with coating means being water-repelling and consisting of a) hydrophorbiser and

b) combination of phenol resin and its hardening agent, with granulate having pH from 6 to 8.5 in high-alumina materials and from 9 to 12 in magnesite materials in water medium; grain compressive strength by DIN 4226 part 3, or EN 13055-1/2002 from 8 to 150 N/mm².

EFFECT: elimination of impact of chemical pollution and excessive specific surface of split materials on fireproof mass hardening and mechanical properties of linings.

18 cl, 1 tbl

Изобретение относится к гранулятам из огнеупорных восстановленных материалов, а также к способу их получения из материала сколов или материала износа огнеупорных футеровок. Изобретение также относится к применению гранулята.

5 Огнеупорные материалы определены в справочнике "Feuerfeste Werkstoffe", Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow, Vulkan-Verlag D-45128 Essen, 4. издание, с. 1. Как таковой описан продукт, на основе огнеупорного исходного материала, имеющего, температуру
10 падения пирометрического конуса, в общем, $\geq 1500^{\circ}\text{C}$. Перечень огнеупорных исходных материалов приведен в вышеуказанном справочнике на стр. 4 и 5. Дополнительные данные по огнеупорным материалам указаны на стр. 1-18 справочника. Эти сведения для специалиста приведены в дальнейшем описании изобретения и приняты во внимание. Из этих огнеупорных материалов изготавливают формованные или неформованные огнеупорные продукты.

15 Материал сколов или материал износа огнеупорных футеровок представляют собой материалы, полученные из огнеупорных облицовок, которые подлежат, например, обновлению или замене.

Настоящее изобретение имеет задачу создания новых огнеупорных материалов, в частности, для неформованных, в частности отталкивающих воду огнеупорных продуктов, которые могут представлять собой дешевую альтернативу дорогим известным огнеупорным материалам из первичного сырья.

20 Неформованные огнеупорные продукты известны специалистам в данной области. Они определены и описаны, например, в вышеуказанном справочнике на стр. 237-311. Изобретение относится к применению вышеуказанных огнеупорных отбросных продуктов из материала сколов или материала износа для неформованных огнеупорных
25 продуктов, в частности, таких как огнеупорный бетон, а также, например, для пластичных масс, таких как набивные массы, массы для заделки леток, огнеупорные массы для литья под давлением и огнеупорный строительный раствор.

Неформованные огнеупорные продукты представляют собой, например, смеси согласно ISO 1927 или DIN 1402-1, которые содержат, по меньшей мере, один
30 огнеупорный гранулят-наполнитель и, по меньшей мере, одно отверждающее, например, содержащее воду связующее средство, и которые при их использовании согласно предписанию по меньшей мере с одной жидкостью, в частности с водой, схватываются в обрабатываемую массу сырого продукта и присоединяются к участку нанесения, где масса сырого продукта схватывается в огнеупорное твердое тело или в огнеупорную
35 плотную массу.

Ранее использовавшиеся огнеупорные грануляты-наполнители для неформованных
огнеупорных продуктов получали из так называемых первичных сырьевых материалов для промышленности огнеупоров. Эти первичные сырьевые материалы добывают в месторождениях или получают синтетически и из этого получают огнеупорные
40 грануляты-наполнители на основе огнеупорных исходных материалов. Как правило, огнеупорные наполнители для огнеупорных Al_2O_3 - SiO_2 -продуктов состоят из Al_2O_3 , например, из боксита или корунда, и SiO_2 , или из алюмосиликатов. Огнеупорные наполнители для огнеупорных основных продуктов обычно состоят из магнезии, доломита, хромомagneзита, хромита или шпинели. Кроме того, известны огнеупорные
45 наполнители, например, из кварцевого стекла, карбида кремния, нитрита кремния, силиката циркония или оксида циркония.

Если необходимо получать углеродсодержащие неформованные огнеупорные продукты, можно использовать, например, известные огнеупорные грануляты-наполнители, содержащие углерод и/или графит (DE 10360508 A1); или смеси из

гранулята-наполнителя и связующего средства, смешанные с носителями углерода, причем связующее средство также может являться углеродсодержащим связующим средством.

5 В качестве связующей системы в рамках изобретения для неформованных огнеупорных продуктов используют, в основном, гидравлическое связующее средство, в частности гидравлические глиноземистые плавленые цементы или глиноземистые цементы, например, по DIN/EN 14647 для использования, в частности, при получении
10 огнеупорных бетонов. Кроме того, для огнеупорных неформованных продуктов можно использовать химические, неорганические химические и органические связующие средства. Неорганическое химическое связующее средство затвердевает при добавлении
15 подходящей жидкости для затворения вследствие реакции нейтрализации. Подобные связующие средства перечислены, например, в вышеуказанном справочнике на стр. 298, раздел 1. Связующие средства для огнеупорных бетонов указаны, например, в "Schriftenreihe Spezialbetone Band 4", Massebeton, Feuerbeton, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf,
2001, стр. 87-92. Неорганические химические и органические связующие средства, а также другие химические и гидравлические связующие средства для неформованных
огнеупорных продуктов известны специалистам в данной области из книги Н. Salmang, Н. Scholze: „Keramik“, 7. полностью переработанное и улучшенное издание, редактор Rainer Teile, Springer Verlag, стр. 761-772.

20 Основной задачей изобретения является создание доступных огнеупорных гранулированных материалов, в частности огнеупорных гранулятов-наполнителей, например, для неформованных огнеупорных продуктов, в частности для получения
огнеупорных бетонов, которые можно смешивать со связующими средствами и водой.

Задачей изобретения является создание огнеупорных гранулированных материалов,
25 которые являются более дешевыми, чем соответственно любые минералогически или химически полученные из первичного сырья гранулированные материалы, и которые могут быть изготовлены простым способом, без дополнительных приемов или изменений композиций, а также соответствуют напрямую полученным гранулятам-наполнителям,
и которые могут быть переработаны в неформованные огнеупорные продукты.

30 Эта задача решается при помощи признаков п. 1, а также 7.

Изобретение, таким образом, охватывает повторное использование материала сколов из высококачественных огнеупорных футеровок и огнеупорных материалов износа, которые с недавних пор определяют как механические остатки изношенной или
35 замененной футеровки при помощи механического удаления, такого как измельчение и/или размалывание, при необходимости, гомогенизации и классификации. Это относится, например, к материалу сколов пластин задвижки, брусу для ванн печей, сточным камням, слоистым массам, продуктам кондиционирования шлака, шамотным камням и другим высококачественным футеровкам. Специалистам в данной области известен соответствующий химический и минералогический состав этих продуктов,
40 поэтому в рамках раскрытия настоящего изобретения не требуется заострять на этом внимание. Только в одной Германии ежегодно хранят или утилизируют тысячи тонн такого материала сколов, в настоящее время самого дорогостоящего. Материал износа согласно изобретению представляет собой, например, лом пластин задвижки, лом
желобов доменных печей, повторно измельченные бокситы, повторно измельченные андалуситы, лом огнеупорного припаса, лом спеченного материала, производственный
45 брак, футеровки печей. Точный минералогический и химический состав материалов сколов или материалов износа различается и зависит также от условий, в которых материалы вносили в футеровку. Например, оказывает влияние температура, колебания

температур, внедрение шлака, внедрения газа или компонентный состав материалов сколов и материалов износа.

Известно, что материалы сколов могут являться химико-минералогическими и жаропрочными заменителями для первичных огнеупорных материалов, несмотря на то, что они по причине их использования уже претерпели изменения. Изменениями считаются, в частности прилипание различной мешающей пыли, например, углеродной пыли, минералогические и/или химические загрязнения и изменения, и сильно увеличенная, в особенности, открытая пористость и/или сильно увеличенная удельная поверхность. Изменения при повторном использовании многих материалов сколов для получения прессованием формованных огнеупорных продуктов, как правило, не происходят, при этом, как правило, не используют добавление воды или связующего средства на водной основе; поэтому материал сколов в порядке исключения используют после механической переработки в количестве примерно 20% по массе для получения формованных и прессованных огнеупорных продуктов в качестве так называемого регенерированного продукта. Однако из-за изменений повторное использование при получении неформованных огнеупорных продуктов до сих пор не удавалось, поскольку изменение химической среды сырой массы так сильно искажает обычную композицию, что конкретно страдает затвердевание сырой массы и/или твердость, а именно огнеупорность твердой массы, например огнеупорного бетона.

В частности, футеровку из огнеупорного бетона, например, лома из пластин задвижки, в частности бокситный лом, можно химически и минералогически составить в углеродсодержащие огнеупорные бетоны из высококачественного бокситного заменителя. В настоящее время использование, например, лома пластин задвижки в новых смесях огнеупорного бетона не является возможным, так как его изменения, такие как прилипающая углеродная пыль, сильно увеличивают пористость по сравнению с исходными огнеупорными материалами, и увеличенная удельная поверхность, а также минералогические и химические загрязнения препятствуют этому.

В изобретении предполагается покрывать доступную снаружи поверхность зерен механически переработанного огнеупорного материала сколов или гранулятов материала износа, далее называемого восстановленным гранулятом, так, что его изменения в значительной мере являются ничтожными, обрабатываемость водной, содержащей связующее средство сырой массы для неформованного огнеупорного продукта не нарушается и вышеуказанная прочность затвердевшего продукта может быть гарантированной. В частности, является важным, что нанесение покрытия не затрагивает среду связующего средства в сырой массе, в частности основную среду гидравлического связующего средства, а также среду связующего средства, взаимодействующего с водой или содержащего воду другого связующего, чтобы не требовалось дополнительного количества жидкости для затворения при смешивании свежей, обрабатываемой неформованной массы огнеупорного продукта по сравнению с количеством воды для затворения при использовании первичных огнеупорных гранулированных материалов, чтобы, кроме того, не нарушался процесс затвердевания связующего средства, а также, чтобы не возникало ограничений в смысле механической прочности и огнеупорности затвердевшего продукта.

Согласно изобретению, таким образом, создаются новые огнеупорные регенерированные продукты, например шамотные регенерированные продукты, андалуситные регенерированные продукты, бокситные регенерированные продукты, различные глиноземистые регенерированные продукты, высокоглиноземистые регенерированные продукты, например, из лома пластин задвижки, корундового лома

и/или бокситного лома, а также регенерированные продукты из оксида циркония, регенерированные продукты из силиката циркония, регенерированные продукты из SiC, шпинельные регенерированные продукты, регенерированные продукты из MgO и регенерированные продукты из MgO-C.

5 Принципиально возможное повторное использование минералогически и/или химически загрязненных, при известных обстоятельствах, содержащих пыль материалов сколов и/или углеродную пыль и, в частности, имеющих более высокую пористость по сравнению с огнеупорными материалами из первичного сырья, а также связанной с этими отрицательными качествами шихты сколов и шихты износа, сильно изменяющихся
10 материалов шихты сколов и шихты износа для неформованных огнеупорных продуктов до сих пор не удавалось из-за этих отрицательных качеств. Увеличенная и меняющаяся пористость, также снижающая предел прочности зерен, происходит, например, от различных напряжений в различных участках установки огнеупорных облицовок или футеровок подвергаемых воздействию огня агрегатов. Напротив, полученные из
15 первичного сырья и, как правило, обработанные, доступные на рынке огнеупорные первичные материалы, имеют такую же минералогию и пористость, благодаря чему со стороны производителей предлагаются и гарантируются такие же неизменные качества огнеупорных материалов.

Пока рационального общего способа не найдено, измененные огнеупорные
20 материалы сколов и огнеупорные материалы износа, вне зависимости от их физических, минералогических и химических свойств, поставляют для повторной переработки в неформованные огнеупорные продукты, хотя потребность в огнеупорных материалах сильно возрастает, и первичное сырье для них становится редким или дорогим, и поступление такого сырья не всегда является простым из-за увеличивающейся
25 монополистической концентрации сырья в руках нескольких действующих глобально компаний.

Изобретение, следовательно, охватывает проблему такого получения огнеупорных материалов сколов или возникающих огнеупорных материалов износа, которые, например, необходимо заменить новым огнеупорным материалом облицовки, вне
30 зависимости от химии и минералогии присутствующих загрязнений и от повышенной пористости, чтобы при помощи этих материалов можно было обеспечить неформованные огнеупорные продукты свойствами, соответствующими огнеупорным первичным материалам из первичного сырья. При этом, согласно изобретению, существующие свойства материалов сколов или материалов износа, в частности, в
35 отношении минералогии и химии, адгезии пыли и пористости, не меняются, при условии, что не возникает существенных затрат на обработку.

В следующей таблице показаны в качестве примера различия между свойствами первичного бокситного гранулята и гранулята потенциального заменителя боксита, полученного из лома пластин задвижки, с примерно сравнимым содержанием глинозема,
40 причем последний получен из партии, которая была изготовлена из первичных высокоглиноземистых гранулятов, установлена в огнеупорную облицовку и измельчена после износа. Здесь особенно четко заметны различия удельной поверхности (соотношение примерно 1:10) и влагопоглощаемости при сравнимой химии и минералогии.

45

		Лом пластин задвижки	Первичный боксит
Удельная поверхность, м ² /г	Гранулометрическая фракция:		
	0-1 мм	1,00	0,13
	1-3 мм	0,55	0,08

	3-6 мм	1,78	0,06	
	Водопоглощаемость в мас. %	3,2	1,8	
5	Минералогический состав	Главный компонент	Корунд	
		Побочный компонент	Альфа-глинозем примерно 80 мас. %	
10	Химический состав	Периклаз, муллит, бадделит, цирконий	Муллит примерно 15 мас. %, кварц ≤5 мас. %	
		Al ₂ O ₃ /%	83,21	89,34
		SiO ₂ /%	6,82	6,73
		Fe ₂ O ₃ /%	0,41	0,96
		TiO ₂ /%	0,36	2,96
		CaO/%	0,82	0,03
		MgO/%	5,09	<0,01
		K ₂ O/%	0,07	0,02
		Na ₂ O/%	0,21	0,01
		Mn ₃ O ₄ /%	0,05	<0,01
		Cr ₂ O ₃ /%	0,06	0,05
		P ₂ O ₅ /%	0,16	0,06
		ZrO ₂ /%	2,73	0,1
		C/%	4,11	н/д
		LOI/%	-3,38	-0,03
15	Мелкодисперсное железо, ч/млн	547,6	38,5	
	Насыпная плотность/г/см ³	1,62	1,88	
20				

Значительные различия в свойствах указывают на трудность, с которой можно столкнуться, когда приходится использовать восстановленный гранулят, который получен из соответствующего первоначального гранулята, полученного из первичных материалов. С восстановленными гранулятами на основе других огнеупорных материалов, например муллите или SiO₂, или шпинелях, или других подобных огнеупорных материалах, возникают подобные изменения и примеси, которые препятствуют его повторному использованию. Эти другие восстановленные грануляты в рамках описания настоящего изобретения в отношении их свойств не приводятся, так как решения согласно изобретению для компенсации воздействия изменений, например, примесей и прилипаний, в частности изменений в смысле пористости, в общем, также охватывают практически все известные непокрытые грануляты из материала сколов или материала износа. Эти основные решения согласно изобретению приспособлены только в отношении природы восстановленных гранулятов, например, в отношении pH и выбора материала покрытия, для чего простые испытания на основе существа изобретения являются достаточными.

Используемые согласно изобретению материалы сколов или материалы износа получают, например, из облицовок или футеровок оборудования для термических процессов (например, оборудования тепловой обработки, плавления, сжигания), а также из резервуаров для транспортировки. Они также могут быть получены из огнеупорных строительных элементов, в частности функциональных продуктов или из оборудования для регенерации тепла или теплоизоляционного оборудования. В основном, материалы получают из оборудования для производства железа и стали, а также из оборудования для промышленности цветной металлургии и стекольной промышленности, цементной, известковой, керамической, химической, нефтехимической промышленности, технических процессов обжига в самой промышленности огнеупоров или оборудования муниципальных или специальных мусоросжигателей.

Изобретение было создано неожиданным образом благодаря тому, что зернение от 0 до 20, в частности от 1 до 12 мм получали путем измельчения, при необходимости,

механической гомогенизации негомогенного материала сколов или материала износа, например, при помощи смешивания различных партий материалов сколов или материала износа, и классификации, например, просеивания материала сколов или материала износа; и доступную снаружи или направленную наружу поверхность зерен фракции и, в частности, по меньшей мере часть поверхности раздела поверхности открытых пор зерен покрывали частично водоотталкивающим средством.

Может быть достаточным, когда по площади поверхности основная часть (более 50% площади) внешней поверхности и/или поверхности открытых пор зерен является покрытой. Предпочтительно, покрытой является 80-100% площади, по меньшей мере, внешней поверхности, предпочтительно всей доступной для водоотталкивающего средства поверхности, включая также открытые поры. Согласно изобретению, "водоотталкивающий" означает, что вещество покрытия затрудняет или предотвращает проникновение воды.

Для получения механически обработанного восстановленного гранулята, например, из материала лома пластин задвижки минералогически содержащего, главным образом, боксит и, второстепенным образом, углерод и железо, материал сколов и/или материал износа дробят, если требуется, освобождают от содержания железа и затем классифицируют, причем, как правило, частицы меньшего размера отбрасывают, а частицы большего размера отправляют обратно. Классифицированный восстановленный гранулят дополнительно классифицируют путем смешивания вместе различных партий, содержащих минералогически и химически подобный материал, однако, являются немного по-разному загрязненными и полученными из разных мест.

Такие восстановленные грануляты, в частности, в виде восстановленных гранулятов из пластин задвижки, иногда, но необязательно, всегда при получении огнеупорных спрессованных формованных изделий добавляют в безводную смесь, например, вплоть до 100 мас.%, считая на сухую массу формованного изделия.

Такой восстановленный гранулят также можно использовать в качестве исходного материала согласно изобретению.

Из специально созданного или доступного на рынке (при наличии) восстановленного гранулята по изобретению отбирают верхнюю отброшенную гранулометрическую фракцию от 0 до 20, в частности от 1 до 12 мм для дальнейшего специального нанесения покрытия на поверхность. После этого осуществляют дальнейший отбор по гранулометрическому составу уже отобранного восстановленного гранулята, причем предел прочности зерен на сжатие отбирают согласно DIN 4226, части 3, или EN 13055-1/2002, способу 1. Альтернативно, элементы смеси можно отбирать по износостойкости или прочности на истирание по отношению к механической нагрузке (раздавливанию) в специальном смесительном аппарате согласно DIN EN 1097-2. Вышеуказанный способ испытания на износ имеет целью определять гранулометрические фракции, которые, в частности, выдерживают последующее нанесение покрытия на поверхность путем смешивания в выбранном для этого специальном смесителе. Существуют различные смесители, в которых можно нанести покрытие и которые обеспечивают хороший результат нанесения покрытия. Если специалист в данной области выбирает смеситель, ему следует провести испытание на износ в соответствии с изобретением.

В соответствии с пределом прочности зерен на сжатие по DIN 4226, части 3, или EN 13055-1/2002, способ 1, отбирают гранулометрические фракции с прочностью от 8 до 150 Н/мм², в частности от 15 до 100 Н/мм².

Износостойкость по отношению к механическому воздействию нагрузки смешивания (испытание на истирание) невозможно измерить в виде удельного предела прочности

зерен на сжатие, так как износостойкость зависит в каждом случае от действия используемого для нанесения покрытия аппарата смешивания или от его перемешивающих элементов. В любом случае, по возможности не следует изменять зернистость восстановленного гранулята объемным образом, в частности не допускать дальнейшего уменьшения или изменения структуры зерен. В крайнем случае, можно согласиться с уменьшением в смесителе до 20, в частности от 5 до 10 мас.%. То есть, гранулометрическая фракция 3-6 мм, которая содержит перед нагрузкой <5% мелких зерен, может содержать после нагрузки максимально 25% мелких зерен.

Следовательно, износостойкость гранулометрической фракции определяют по механической обработке эмпирически, для чего не требуется прилагать значительных усилий. Просеивают только часть обработанного восстановленного гранулята и при этом выявляют определенные диапазоны крупности зерен или гранулометрические фракции. После этого смеситель, который будет использоваться для нанесения покрытия на поверхность восстановленного гранулята, заполняют определенным количеством восстановленного гранулята, структуру зерен которого определяют, и приводят в движение при помощи энергии смешивания, которая также будет применяться для нанесения покрытия на поверхность. После этого анализируют относительное изменение структуры зерен восстановленного гранулята, причем за основу берут сита, относящиеся к гранулометрическим фракциям. Когда размер зерен остается неизменным, восстановленный гранулят становится оптимальным и пригодным для цели изобретения. Когда изменение в структуре пор составляет от 0 до 20, в частности от 5 до 10 мас.% в положительном и отрицательном диапазоне значений для каждой гранулометрической фракции, то восстановленный гранулят все еще является пригодным, что означает, что восстановленный гранулят в каждом случае также является все еще пригодным, когда он изменен только в одной гранулометрической фракции или во многих гранулометрических фракциях в вышеуказанном диапазоне.

Такого рода желаемый износостойкий восстановленный гранулят, полученный в выбранном смесителе, имеет прочность зерен на сжатие, которая обеспечивает размер зерен, который без ущерба выдерживает смешивание со средством покрытия согласно изобретению в таком же или подобном смесителе для нанесения покрытия на поверхность. Это также приводит к тому, что покрытый восстановленный гранулят, например, при смешивании в сухую смесь огнеупорного бетона в используемом для этого походящем смесителе остается недеформируемым, то есть, не является измельченным или раздробленным, и нанесение покрытия на поверхность согласно изобретению является эффективным в среде сырой массы неформованного огнеупорного продукта. На основании этого для испытания на износ, а также и для нанесения покрытия, предпочтительно используют смеситель, который воздействует на смешиваемый материал с идентичной или подобной энергией смешивания.

Согласно изобретению, кроме использования predetermined размера зерен предела прочности зерен, зерна гранулометрической фракции покрывают поверхностно таким образом, что проникновение воды снаружи предотвращается, например, при замешивании водной сырой массы неформованного огнеупорного продукта, например, сырой массы огнеупорного бетона, или вода может проникать в зерна только не более чем до 5, в частности от 0,2 до 2 мас.%, считая на величину зерен.

Существует много путей и много материалов, при помощи которых на зерна гранулометрической фракции можно нанести покрытие таким образом, что после нанесения покрытия на зерна вода проникать не будет или будет проникать крайне малое количество воды. Однако эта гранулометрическая фракция все еще не является

легко применимой для использования согласно назначению для неформованных огнеупорных продуктов. В рамках изобретения было обнаружено, что необходимо принимать во внимание рН и что происходит в водной среде, содержащей гранулометрическую фракцию. Когда рН составляет от 6 до 9, в частности от 6 до 8,5, в случае высокоглиноземистых продуктов, и от 8 до 12 в случае магнезитовых продуктов, гранулометрическая фракция с нанесенным покрытием является пригодной для применения согласно назначению в смесях для получения водных, неформованных огнеупорных продуктов. В соответствии с этим, отбрасывают материалы покрытия, рН которых нельзя гарантировать в вышеуказанном диапазоне в водной среде, в частности, путем его изменения, например даже и уничтожения.

В этом отношении материал покрытия или вещество покрытия должны действовать синергически, и не только полностью или большей частью предотвращать проникновение воды, но также, по меньшей мере, вносить вклад или обеспечивать, чтобы значение рН гранулометрической фракции в водной среде находилось и являлось стабильным в вышеуказанном диапазоне значений рН.

В рамках изобретения удалось обнаружить два материала покрытия, при помощи которых также возможно обеспечить вышеуказанные свойства рН для зерен.

По первому варианту осуществления изобретения внешнюю поверхность зерен гранулометрической фракции покрывают водным гидрофобизатором. Это покрытие имеет нанощкальную толщину покрытия. Толщину слоя нельзя точно выразить цифрами, но в любом случае, она находится в нанометровом диапазоне.

Для получения такого восстановленного гранулята с нанесенным покрытием сначала необходимо определить рН восстановленной гранулометрической фракции без нанесенного покрытия в водной среде. Такое значение рН вызвано рН огнеупорного материала, например, боксита или муллита, восстановленного гранулята, а также адгезией, например, составных частей затвердевших связующих средств и/или составных частей шлака, и/или армирующих волокон, и/или частиц углерода. После этого можно выбирать гидрофобизатор, рН которого в комбинации с рН восстановленного гранулята без нанесенного покрытия составляет рН в вышеуказанном диапазоне от 6 до 9 (у высокоглиноземистого), а также 9 и 12 (у магнезитового). Эта стадия способа согласно изобретению является легко понятной специалисту в данной области без существенного экспериментирования.

В рамках изобретения было установлено, что на оба значения рН, а именно на рН восстановленного гранулята без нанесенного покрытия и на рН средства покрытия, можно влиять при помощи выбора гидрофобизатора, регулирующего рН восстановленного гранулята с нанесенным покрытием, который является оптимально регулируемым. рН, значения которого лежат за пределами вышеуказанного диапазона значений рН, может так влиять на реологию сырой массы и/или на динамику связующих фаз связующего средства, обеспечивающих прочность сырой массы неформованного огнеупорного продукта, что требуемая пластичная консистенция (удобоукладываемость) сырой массы и/или требуемое нарастание прочности не происходит или, по меньшей мере, сильно ухудшается.

При принятии во внимание вышеуказанных критериев отбора согласно изобретению было обнаружено, что следующие известные сами по себе водные гидрофобизаторы являются пригодными для гидрофобизации огнеупорных восстановленных гранулятов:

Si-полимеры, например, силаны, силоксаны, кремнийорганические смолы, производные кремния, жидкие стекла, кремнезоли и смеси таковых, и стеараты, например, в форме металлических мыл.

Эти средства, при нанесении, действуют водоотталкивающе, являются проницаемыми для паров воды и достаточно длительно действующими, так, что восстановленный гранулят с нанесенным покрытием является стабильным при хранении достаточно долго. Водные гидрофобизаторы используют, предпочтительно, с содержанием воды от 0 до 99, в частности 30 и 70 мас.%, считая на гидрофобизатор.

Для гидрофобизации гранулометрические фракции смешивают с гидрофобизатором, например, в вышеописанном смесителе, например, опрыскивают, причем дозировку добавок гидрофобизатора выбирают таким образом, чтобы продукт с нанесенным покрытием был гомогенно-гидрофобным на поверхности, и при этом используют от 0,1 до 1,5, более конкретно от 0,5 до 1,0 мас.% гидрофобизатора. Меньшее количество гидрофобизатора будет приводить к неполной гидрофобизации, приводя к тому, что зерна будут поглощать слишком много воды, и доводка рН будет несогласованной. В случае передозировки гидрофобизатора кроме этого будет происходить то, что свободные гидрофобизатор далее будет оставаться в сухой смеси и из-за своего сродства к минеральному контактному взаимодействию будет стремиться к другим поверхностям, и, таким образом, вся сухая смесь может приобрести гидрофобную природу. Кроме того, сухую массу обработанных восстановленных зерен значительно дороже изготавливать. При гидрофобизации внешняя поверхность, а также доступная снаружи поверхность пор становятся покрытыми гидрофобизатором.

Однако с гидрофобизацией гидрофобизированный продукт - восстановленный гранулят все еще не является пригодным для получения сухих смесей фабричного производства для неформованных огнеупорных продуктов. Неформованные огнеупорные продукты, как правило, поставляются на рынок в виде упакованных или складированных в россыпи сухих смесей фабричного производства известного состава. Сухая смесь фабричного производства представляет собой фабричным образом полученную смесь, которую требуется только смешать с водой, и в остальном уже содержащую все составные компоненты сухой смеси для неформованных огнеупорных продуктов. Содержание гидрофобизатора в восстановленном грануляте после нанесения покрытия является настолько большим, что содержание воды в упакованной или насыпанной в контейнер сухой смеси фабричного производства может вызвать отверждение, например, образование гидратной фазы связующего средства в сухой смеси. Следовательно, существенным признаком изобретения является также то, что восстановленный гранулят, смешанный с гидрофобизатором, сушат после смешивания, например, при температурах до 110, в частности от 20 до 70°C, до содержания влаги от 0 до 0,5, более конкретно от 0 до 0,3 мас.%, считая на восстановленный гранулят.

С такими высушенными восстановленными гранулятами, с нанесенным на поверхность покрытием согласно изобретению можно создавать сухие смеси фабричного производства для получения неформованных огнеупорных продуктов, которые обладают уже используемым, пользующимся спросом на рынке составом, которые, однако, в отличие от первичных огнеупорных гранулированных материалов содержат в качестве добавки восстановленный гранулят с нанесенным на поверхность покрытием согласно изобретению вплоть до 100 мас.%, считая на содержание добавки, более конкретно от 1 до 80, особенно от 10 до 70 мас.%, считая на содержание добавки.

Как заливают обычные составы сухих смесей фабричного производства для огнеупорных бетонов или других неформованных огнеупорных продуктов, известно специалистам в данной области и подробно описано в специальной литературе, например, в вышеуказанном "Schriftenreihe Spezialbetone Band 4". Новым в таких обычных продуктах является только содержание восстановленного гранулята с нанесенным на

поверхность покрытием согласно изобретению, или замена гранулятом согласно изобретению в качестве добавки того же типа, то есть, сравнимого в отношении той же минералогии, и сравнимого в отношении того же химизма по сравнению с первичным огнеупорным материалом, который до сих пор использовали для того же состава.

5 Нанесение покрытия на восстановленный гранулят при помощи гидрофобизатора осуществляют в смесителе, например, опрыскиванием гидрофобизатором в течение процесса смешивания в смесителе или путем добавления во время или после процесса смешивания.

10 В соответствии с другим вариантом осуществления цели изобретения достигают благодаря тому, что, по меньшей мере, внешнюю поверхность без внешней поверхности пор вышеуказанных гранулометрических фракций восстановленного гранулята, которые были получены в соответствии с вышеуказанной механической обработкой, включая определение предела прочности зерен на сжатие и/или определения износа, покрывают, например, свободной от растворителя фенольной смолой или другим подходящим
15 средством покрытия, которые перечислены ниже, и пригодным отверждающим средством.

Пригодные фенольные смолы представляют собой смолы, которые имеют вязкость от 3000 до 200, более конкретно от 2000 до 200 мПа*с в диапазоне температур от 0 до 200, в частности от 0 до 140°C, так, что при нанесении на зерна восстановленного
20 гранулята являются текучими при этих температурах. Соответственно, в качестве средства покрытия используют: фенольные смолы (фенолформальдегидные смолы, резол, новоллак), другие термопластичные смолы, полимерные смолы, кремнийорганические смолы, стеараты, воска, масла, лаки, жидкие стекла, кремнезоли.

Когда наносят только смолу и гранулят с нанесенным покрытием охлаждают,
25 поверхность зерен гранулята часто является все еще липкой, так, что, гранулят не является пригодным для получения сухих смесей фабричного производства для неформованных огнеупорных продуктов в силу склонности к агрегированию с другими компонентами смеси. По этой причине фенольную смолу используют в комбинации с подходящим отвердителем, так, что покрытие из фенольной смолы на поверхности
30 затвердевает и становится твердым. В качестве отвердителей подходят, например, следующие продукты, которые используют в количествах до 30, в частности до 20 мас.%, считая на смесь фенольной смолы и отвердителя: сложный эфир, двухосновный эфир (DBE), другие смолы (реакция сшивания), пропиленкарбонат, гексаметилентетрамин (HEXA или уротропин), кислотный отвердитель, основной
35 отвердитель, стеараты.

Покрытый таким образом восстановленный гранулят является стабильным при хранении и может быть легко смешан в качестве добавки с другими компонентами сухой смеси фабричного производства для неформованных огнеупорных продуктов, а также неформованного огнеупорного продукта согласно изобретению с
40 гидрофобизированным восстановленным гранулятом по первому варианту осуществления изобретения. Как и по первому варианту осуществления, смесь можно упаковывать в мешки или в большие мешки, и/или хранить.

Количество нанесенного покрытия фенольной смолы/отвердителя составляет 0,1-10, в частности 1-5 мас.%, считая на восстановленный гранулят и составляет, как
45 правило, менее чем 1 мм толщиной. Толщина, предпочтительно, составляет от 0,1 до 2,0, в частности от 0,1 до 1,0 мм. Внешняя поверхность является равномерной и, согласно изобретению, покрытой более чем на 90% поверхности, в частности 100% поверхности. В дополнение, внешние поверхности открытых пор могут являться покрытыми.

Использование фенольных смол для получения огнеупорных продуктов является известным. Фенольные смолы служат в качестве связующего средства и носителя углерода. Использование в комбинации с отвердителем для нанесения покрытия на грануляты огнеупорных материалов, которые получают из материала сколов или материала износа, как в настоящем изобретении, является новым.

Покрытые фенольной смолой и отвердителем восстановленные грануляты можно, конечно, использовать только в составах для получения углеродсодержащих неформованных огнеупорных продуктов, в то время как восстановленные грануляты с гидрофобизированной поверхностью согласно изобретению являются пригодными как для углеродсодержащих, так и для свободных от углерода неформованных огнеупорных продуктов, а также для формованных огнеупорных продуктов. Подобным образом, восстановленные грануляты, покрытые фенольной смолой/отвердителем, являются также пригодными для формованных огнеупорных продуктов.

Нанесение покрытия на восстановленные грануляты, в частности грануляты лома пластин задвижки при помощи битумов или битуминозных веществ является известным. Покрытие наносят на комбинацию восстановленного гранулята с носителем углерода. Восстановленные грануляты с нанесенным покрытием используют при получении углеродсодержащих прессованных огнеупорных продуктов из безводных составов. При получении отформованных в форму или прессованных продуктов малая адгезия битумов или битуминозных веществ или неправильное значение рН не мешает. Однако известные восстановленные грануляты, покрытые битумами, являются непригодными для получения неформованных огнеупорных продуктов, так как они не могут обеспечить вышеописанные, существенные согласно изобретению, свойства.

Получение восстановленного гранулята, покрытого фенольной смолой/отвердителем, в этом случае, также осуществляют предпочтительно в смесителе, который аналогичен использованному для износостойкости зерен. При этом в смеситель, содержащий восстановленный гранулят, либо добавляют горячую, жидкотекучую смесь фенольной смолы и жидкого или имеющего твердую форму отвердителя, и смешивают до желаемого состояния нанесения покрытия, и затем охлаждают. Либо фенольную смолу и отвердитель вносят в смеситель в качестве сухих продуктов в форме хлопьев или таблеток, например, вместе с восстановленным гранулятом, либо после, либо до внесения восстановленного гранулята, затем смешивают и тем самым вырабатывают тепловую энергию смесителя, так, что средство покрытия разжижается и само наносится на поверхность зерен гранулята. Затем смеси дают остыть, причем покрытие становится затвердевшим или сухим, и запечатывает поверхность зерен восстановленного гранулята, и благодаря покрытию фенольной смолой/отвердителем отталкивает воду. Нанесение покрытия можно провести, например, при помощи нанесения покрытия фенольной смолы/отвердителя при комнатной температуре. По этому способу жидкие смолы (например, резола) наносят на гранулометрическую фракцию при комнатной температуре и обрабатывают соответствующими конкретно подобранными отвердителями (например, DBE, пропиленкарбонатом). Отверждение, в данном случае, осуществляется также при комнатной температуре.

Также в данном варианте осуществления является важным выбрать композицию фенольной смолы/отвердителя, которая дает покрытие, обеспечивающее значение рН в водной среде от 6 до 9 для высокоглиноземистых продуктов, и рН в 9-12 для магнетитовых продуктов. В этой связи пригодными являются все подходящие известные средства покрытия и отвердители.

Таким образом, при помощи изобретения создан способ, делающий восстановленные

грануляты из материала сколов или материала износа, в общем, пригодными для неформованных огнеупорных продуктов, при этом гранулят не является сложным образом обработанным в отношении произошедших в первичном использовании химических и минералогических изменений и адгезии. После механической обработки 5 восстановленный гранулят оставляют таким, каким он есть, и покрывают только выбранными средствами покрытия или веществами покрытия, чтобы изменения, которые возникали в исходном огнеупорном материале в первичном применении, при новом применении восстановленного гранулята в неформованном огнеупорном продукте оставались безопасными, чтобы огнеупорность компонентов восстановленного 10 гранулята с нанесенным покрытием можно было использовать. Таким образом, новый восстановленный гранулят является полноценным и недорогим вторичным огнеупорным материалом-заменителем для соответствующих первично используемых огнеупорных материалов.

Новый восстановленный гранулят с нанесенным покрытием является заметным 15 благодаря составным частям его зерен и покрытию. Различные компоненты, в основном, представляют собой огнеупорный строительный материал, например боксит и/или муллит, и/или корунд (BFA и WFA), и/или андалусит, и/или магнезит, и/или шамот, и неорганизованный огнеупорный отвержденный связующий материал, например, в форме углерода и/или соединений кремния (жидкие стекла и кремнезоли), и/или 20 кальциево-алюминатные цементы, и/или минералы из керамической связки, и/или фосфатные соединения, и/или кальциево-силикатные цементы.

В первую очередь из-за минералогии и химизма, а также адгезии неомогенного материала сколов или материала износа, которые могут быть получены из одного места сколов, например, определенной зоны цементной печи или из различных мест 25 сколов одного и того же материала сколов, восстановленный гранулят, механически гомогенизированный путем совместного смешивания, имеет зерна, чей огнеупорный материал из-за воздействия тепловой энергии и контакта, например, с расплавами или шлаками, изменяется в первичном месте установки, а также затрагиваются и зерна, 30 полученные из зон облицовки, которые от такой тепловой энергии и расплавов или шлаков в первичном месте установки не изменяются или изменяются слабо; следовательно, могут присутствовать зерна, которые в качестве огнеупорного материала все еще включают первичный материал или минералогически включают первичный материал и обладают исключительно высокой пористостью. В этом отношении 35 восстановленный гранулят с нанесенным покрытием согласно изобретению является сам по себе легко распознаваемым, например, при помощи минералогического и/или химического анализа гранулята.

Изобретение в особенности характеризуется при помощи огнеупорного восстановленного гранулята из механически обработанного огнеупорного материала сколов и/или материала износа, зерна которого содержат на поверхности средство 40 покрытия, причем средство покрытия является водоотталкивающим и состоит из

- a) гидрофобизатора,
- или
- b) комбинации из предложенного согласно изобретению средства покрытия, например, фенольной смолы и ее отвердителя,
- 45 причем гранулят, в частности, имеет
- c) значение рН в водной среде от 6 до 9, предпочтительно от 6 до 9 (для высокоглиноземистого) и 9-12 (для магнезитового),
- d) предел прочности зерен на сжатие по DIN 4226 части 3, или EN 13055- 1/2002 от 8

до 150, более конкретно от 15 до 100 Н/мм².

Также является предпочтительным, когда гидрофобизатор выбирают из группы кремнийорганических полимеров

или

когда толщина покрытия на зернах является наношкальной, и гранулят имеет содержание средства покрытия от 0,1 до 1,5, более конкретно от 0,5 до 1,0 мас.%,

или

когда фенольная смола покрытия из фенольной смолы/отвердителя имеет вязкость от 3000 до 200, более конкретно от 2000 до 200 мПа*с в диапазоне температур от 0 до 200°С,

или

когда фенольную смолу выбирают из группы фенольных соединений, например, резола, новолака,

и отвердитель выбирают в соответствии с соответствующей смолой. Например, предпочтительными являются следующие группы: гексаметилентетрамин (Неха, уротропин), пропиленкарбонат, двухосновный сложный эфир (ДВЕ),

или когда количество покрытия из фенольной смолы/отвердителя, считая на гранулят, составляет от 0,1 до 15%, более конкретно от 1 до 5 мас.%, и когда количество отвердителя составляет от 0 до 30, более конкретно от 0 до 20 мас.%, считая на массу фенольной смолы и отвердителя, причем толщина покрытия зерен составляет, предпочтительно, максимально 1 мм, и, более конкретно составляет от 0,1 до 1,0 мм, причем покрытие поверхности покрытием составляет, предпочтительно, более 90% поверхности, предпочтительно 100% поверхности.

Способ получения восстановленного гранулята согласно изобретению предполагает нанесение средства покрытия на механически обработанный огнеупорный материал сколов или материал износа в смесителе, причем осуществляют следующие стадии способа:

а) выбирают обработанный восстановленный гранулят, который имеет прочность зерен на сжатие от 8 до 150, более конкретно от 15 до 100 Н/мм²,

б) на зерна выбранного гранулята наносят покрытие из

б1) гидрофобизатора

или

б2) фенольной смолы и ее отвердителя, для чего

выбирают средство покрытия, которое обеспечивает для гранулята с нанесенным покрытием рН в водной среде от 6 до 9, более конкретно от 6 до 8, для высокоглиноземистых материалов и от 9 до 12 для магнезитовых материалов.

Также является предпочтительным, когда часть механически обработанного гранулята перед нанесением покрытия в типе смесителя, который предусмотрен для нанесения покрытия и последующей обработки гранулята с нанесенным покрытием в сухую смесь фабричного производства для неформованных огнеупорных продуктов, испытывают на износостойкость гранулята, и часть перемешивают в смесителе в течение определенного времени и затем определяют износ,

или

когда гидрофобизатор выбирают из группы кремнийорганических полимеров, причем гидрофобизатор имеет содержание воды, предпочтительно от 0 до 80, более конкретно от 30 до 70 мас.%,

или

когда гранулят с нанесенным покрытием сушат до тех пор, пока гранулят все еще

будет иметь содержание воды только от 0,0 до 0,5, более конкретно от 0,0 до 0,3 мас.%,
 или
 когда гидрофобизатором опрыскивают в течение перемешивания,
 или
 5 когда фенольную смолу выбирают из группы соединений фенольных смол,
 или когда фенольную смолу вносят в смеситель жидкотекучей при температурах от
 0 до 200, более конкретно от 0 до 140°C,
 или
 когда отвердитель выбирают в соответствии с соответствующей смолой, например,
 10 из следующей группы: гексаметилентетрамин (Неха, уротропин), пропиленкарбонат,
 двухосновный сложный эфир (DBE),
 или
 когда фенольную смолу и отвердитель вносят в смеситель в сухом виде и смесь в
 смесителе нагревают до температур от 0 до 200, более конкретно от 0 до 140°C, и затем
 15 смесь доводят до комнатной температуры,
 или
 когда используют количество фенольной смолы/отвердителя от 0 до 10, более
 конкретно от 1 до 15 мас.%, считая на восстановленный гранулят, причем используют
 количество отвердителя от 0 до 30, более конкретно от 0 до 20 мас.%, считая на
 20 фенольную смолу.

Формула изобретения

1. Огнеупорный восстановленный гранулят из механически обработанного
 огнеупорного материала сколов и/или материала износа, чьи зерна на поверхности
 25 имеют средство покрытия,
 отличающийся тем, что
 средство покрытия является водоотталкивающим и состоит из
 а) гидрофобизатора,
 или
 30 б) комбинации из фенольной смолы и ее отвердителя,
 причем гранулят, в частности, имеет
 с) значение рН в водной среде от 6 до 12, более конкретно от 6 до 9, предпочтительно
 от 6 до 8,5 для высокоглиноземистых материалов и от 9 до 12 для магнезитовых
 материалов,
 35 д) предел прочности зерен на сжатие по DIN 4226 части 3, или EN 13055-1/2002 от 8
 до 150, более конкретно от 15 до 100 Н/мм².
2. Восстановленный гранулят по п.1, отличающийся тем, что гидрофобизатор
 выбирают из группы кремнийорганических полимеров.
3. Восстановленный гранулят по п.2, отличающийся тем, что слой средства покрытия
 40 на зернах является наноразмерным, и гранулят содержит количество средства покрытия
 от 0,1 до 1,5 мас.%, более конкретно от 0,5 до 1,0 мас.%
4. Восстановленный гранулят по п.1, отличающийся тем, что фенольная смола
 покрытия из фенольной смолы/отвердителя имеет вязкость от 3000 до 200, более
 конкретно от 2000 до 200 мПа*с в диапазоне температур от 0 до 200°C.
- 45 5. Восстановленный гранулят по п.4, отличающийся тем, что фенольную смолу
 выбирают из группы соединений фенольных смол, например, в форме резолы или
 новолака, и отвердитель выбирают в соответствии с соответствующей смолой, например,
 из следующих групп: гексаметилентетрамин (Неха, уротропин), пропиленкарбонат,

двухосновный сложный эфир (DBE).

6. Восстановленный гранулят по п.4 или 5, отличающийся тем, что количество покрытия из фенольной смолы/отвердителя, считая на гранулят, составляет от 0,1 до 15 мас.%, более конкретно от 1 до 5 мас.%, и тем, что количество отвердителя, считая на смесь фенольной смолы и отвердителя, составляет вплоть до 30, более конкретно вплоть до 20 мас.%, причем толщина покрытия на зернах составляет, предпочтительно максимально 1 мм и, более конкретно составляет от 0,1 до 1,0 мм, причем покрытие поверхности покрытием составляет, предпочтительно более 90% поверхности, более конкретно 100% поверхности.

7. Способ получения восстановленного гранулята по любому из пп.1-6, в котором на механически обработанный огнеупорный материал сколов или материал отхода наносят покрытие средства покрытия в смесителе, отличающийся следующими стадиями:

а) выбирают обработанный восстановленный гранулят, который имеет прочность зерен на сжатие от 8 до 150 Н/мм², более конкретно от 15 до 100 Н/мм²,

б) на зерна выбранного гранулята наносят покрытие из

b1) гидрофобизатора,

или

b2) фенольной смолы и ее отвердителя,

для чего выбирают средство покрытия, которое обеспечивает грануляту с нанесенным покрытием значение рН в водной среде от 6 до 9, более конкретно от 6 до 8,5 для высокоглиноземистых, и от 9 до 12 для магнезитовых продуктов.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что часть механически обработанного гранулята перед нанесением покрытия в типе смесителя, который предусмотрен для нанесения покрытия и последующей обработки гранулята с нанесенным покрытием в сухую смесь фабричного производства для неформованных огнеупорных продуктов, испытывают на износостойкость гранулята, при этом данную часть перемешивают в смесителе в течение определенного времени и затем определяют износ.

9. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что гидрофобизатор выбирают из группы кремнийорганических полимеров, например, в форме силана, силоксана, кремнийорганических смол,

причем гидрофобизатор имеет содержание воды, предпочтительно от 0 до 80, более конкретно от 30 до 70 мас.%

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что гранулят с нанесенным покрытием сушат до тех пор, пока гранулят все еще будет иметь содержание воды только от 0,0 до 0,5 мас.%, более конкретно от 0,0 до 0,3 мас.%

11. Способ по любому из пп.7, 8 или 10, отличающийся тем, что гидрофобизатор распыляют в смесителе во время смешивания.

12. Способ по п.7, отличающийся тем, что фенольную смолу выбирают из группы резола, новолака.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что фенольную смолу вносят в смеситель жидкотекучей при температурах от 0 до 200°C, более конкретно от 0 до 140°C.

14. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что отвердитель выбирают в соответствии с соответствующей смолой, например, из следующей группы: гексаметилентетрамин (Неха, уротропин), пропиленкарбонат, двухосновный сложный эфир (DBE).

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что фенольную смолу и отвердитель вносят в смеситель в сухом виде, и смесь в смесителе нагревают до температур от 0 до 200°C, более конкретно от 0 до 140°C, и затем смесь доводят до комнатной температуры.

16. Способ по любому из пп.12, 13 или 15, отличающийся тем, что используют

количество фенольной смолы/отвердителя от 0,1 до 15 мас.%, считая на восстановленный гранулят, причем отвердитель используют в количестве вплоть до 30 мас.%, более конкретно вплоть до 20 мас.%, считая на фенольную смолу.

17. Применение огнеупорного восстановленного гранулята по любому из пп.1-6,
5 полученного по любому из пп.7-16, в сухих смесях фабричного производства,
содержащих по меньшей мере одно связующее средство и по меньшей мере один
наполнитель и при необходимости, по меньшей мере одно добавочное средство и/или
при необходимости по меньшей мере одну добавку для получения неформованных
огнеупорных продуктов, причем сухие смеси фабричного производства содержат вместо
10 первичного огнеупорного гранулированного материала, считая на содержание
наполнителя, до 100 мас.% восстановленного гранулята с нанесенным на поверхность
покрытием согласно изобретению, в частности 1-80 мас.%, более конкретно от 10 до
70 мас.%, считая на содержание наполнителя.

18. Применение по п.17 для сухих смесей огнеупорных бетонов фабричного
15 производства.

20

25

30

35

40

45