

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/03 (2006.01)

C03B 5/237 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808505.4

[45] 授权公告日 2007年6月6日

[11] 授权公告号 CN 1319905C

[22] 申请日 2003.3.6 [21] 申请号 03808505.4

[30] 优先权

[32] 2002.4.17 [33] DE [31] 10216879.2

[86] 国际申请 PCT/EP2003/002270 2003.3.6

[87] 国际公布 WO2003/087011 德 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.15

[73] 专利权人 里弗雷克特里知识产权两合公司

地址 奥地利维也纳

[72] 发明人 T·维歇尔特 B·施马伦巴赫

M·盖斯 C·马伊切诺维克

[56] 参考文献

BR 9103769A 1993.3.30

US 6509287B2 2002.1.31

US 4451516A 1984.5.29

审查员 米春艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

氧化镁-氧化锆砖的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种氧化镁-氧化锆砖在玻璃熔融槽再生室中的应用,该熔融槽至少是部分地在还原气氛下操作。

1. 一种氧化镁-氧化锆砖在玻璃熔融炉再生室中的应用，该熔融炉至少是部分地在还原气氛下操作，上述氧化镁-氧化锆砖中，包括 5-35 重量% ZrO_2 、65-95 重量% MgO 和最多 5 重量%的其它组份，其中 SiO_2 的含量 < 1.0 重量%。
2. 权利要求 1 的应用，其中的砖的 CaO 含量 < 2.0 重量%。
3. 权利要求 1 的应用，其中的砖包括最多 2%的其它组份。
4. 权利要求 1 的应用，其中砖的开口孔隙率为 11-15 体积%。
5. 权利要求 1 的应用，其中烧制后的砖的表观密度为 3.20-3.60 g/cm^3 。
6. 权利要求 1 的应用，其中烧制后的砖的冷耐压强度为 50-150 N/mm^2 。

氧化镁-氧化锆砖的应用

耐火材料和产品大体上可分为基本产品和非基本产品。

基本类（烧制的）产品包括氧化镁-氧化锆产品（下面将被称作 MZA）和以氧化镁-锆石为基础的产品（下面将被称作 MZ）。

1 MZA 产品通常是以烧制和/或熔融的氧化镁和二氧化锆 (ZrO_2) 为基础制成的。从矿物学上看，它们包括方镁石 (MgO) 和稳定的或不稳定的二氧化锆，同时，它们还常常包括，有时是少量的锆酸钙，以及少量的硅酸盐相。

如果二氧化锆是部分或完全稳定的，通过扩散方法可产生直接键合的 $MgO-ZrO_2$ 。通过这种方法可改善其机械热特性。

MZA 砖具有很高的散裂抵抗力和很高的折射能力。因此，它们主要用于煅烧石灰、白云石、菱镁石，或水泥的旋转管式窑或竖式窑。

典型的一批 MZ 产品包括烧制的和/或熔融的氧化镁和硅酸锆 ($ZrO_2 \cdot x SiO_2$)。硅酸锆与氧化镁反应生成镁橄榄石和稳定的二氧化锆。通常并不是所有的氧化镁组份都转化成镁橄榄石。因此，矿物学上的方镁石组份仍留在砖中。由于它们良好的耐化学性，特别是耐碱、碱盐和/或 SO_2/SO_3 的特性，MZ 制品可用于玻璃熔融炉的再生室。

这种 MZA/MZ 制品的相关技术和典型配方，可见于 Gerald Routschka: (ISBN 3-8027-3146-8) 的“Taschenbuch feuerfeste Werkstoffe” [防火材料手册]。

本发明涉及本身是已知的产品氧化镁-氧化锆，但也涉及氧化镁-氧化锆产品在玻璃熔融炉再生室中的应用，上述熔融炉至少是暂时地或定期地在一种还原的气氛下操作。

正如前言和 Routschka 所引用的文献中所述，到目前为止，氧化镁-硅酸锆产品一直都用在玻璃熔融槽的包封中，特别是用在这种包封材料的碱金属硫酸盐的冷凝区。该区的温度为 $800-1100^\circ C$ 。

为了减少废气中 NO_x 的含量，有人建议玻璃熔融槽应在还原气氛下操作。在这种情况下，废气中 NO_x 的含量可以减少 $2/3-5/6$ 。

其缺点是，在再生室中的废气一侧发生“束”（“skeins”）的还原，

这会对氧化镁-硅酸锆砖的使用寿命产生不利的影 响。材料中至少有一部分 的镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 分解成钠/镁硅酸盐。含 CaO 的硅酸盐相也会转化。结果, 包封材料不再具有所需的稳定性。

令人惊奇的是, 现在人们已经确定, 如果不使用已知建议用于玻璃槽再生室的 MZ 产品, 而使用以氧化镁-氧化锆 (MZA) 为基础的产品, 就可避免这类问题。

人们对其具有决定性意义的优点表示怀疑的地方在于: 这些产品的硅酸盐比例要比 MZ 产品低得多, 因此不会发生上述显微结构的破坏, 或发生破坏的程度很小。

ZrO_2 对碱冷凝区的腐蚀物质具有极好的耐腐蚀性, 即使玻璃熔融罐是在还原气氛下操作, 而且还原气氛相应地达到再生室。即使玻璃熔融槽只是暂时在还原气氛下操作, 情况也是如此。

对要求保护的应用而言, 砖 (包封砖) 的导热系数 (MLF) 是一个重要的参数, 同时, 比热容量 (C) 或相关体积热容量 (比热容量 c 和表观密度 R 的产品) 也是重要的。此外, 导热系数与比热容量或体积相关热容量的比例也是值得关注的。

使用所述的 MZA 产品可以使各种参数得到理想的数值, 即:

- 高的导热系数可以确保热量理想地快速通过砖,
- 比氧化锆砖的比热容量高大约 50% 的比热容量, 例如, 可以储存更多的热量。
- 理想的/更快的温度平衡使得有可能得到更高的热扩散系数值 (超过 $1m^2/秒$)。

与 C_2S 键合的氧化镁砖相比, MZA 制品也具有显著的优点。 C_2S 产品的硅酸二钙相中的方镁石和 CaO 会被废气中的 SO_3 分别转化成硫酸盐或硫化物。这又会使砖的显微结构受到破坏。

对所列的应用而言, SiO_2 的含量 (硅酸盐相) 越低, 砖的特性就越理想。按照一个实施方案, SiO_2 的含量要低于 1.0 重量%, 按照另一个实施方案, 其含量要低于 0.5 重量% (相对于总批量和/或总的模制部件)。

按照一个实施方案, CaO 的含量 (例如, CaO 可以锆酸钙的形式提供) 低于 2 重量%。

MZA 制品的矿物学组成可在已知范围内变动 (Routschka, op. Cit.)。

该产品包括 5-35 重量% ZrO_2 、65-95 重量% MgO 和其它组份最多为 5 重量%。按照另一个实施方案, 产品中包括最多 2% 的其它组份。

按 DIN EN 993-第 1 章测定的开口孔隙率为 11-15 体积%，或按照一个实施方案为 12-14 体积%之间。

在 1700℃ 以上温度下烧制之后，表观密度可以达到 3.20-3.60 g/cm³，或按照一个实施方案可以达到 3.25-3.40 g/cm³。在这种情况下，表观密度是按 DIN EN 993-第 1 章进行测定。

按 DIN EN 993-第 5 章关于烧制制品的条款进行测定，冷耐压强度为 50-150 N/mm²，或按照一个实施方案为 70-85 N/mm²。

导热系数（按 Ber. Dtsch. Keram. Ges. [德国陶瓷协会报告] 34 (1957), 183-189 中的其它物品中间的“分类”进行测定）在 3-4 W/Km (1000℃) 的范围内。

一批材料的粒度大小原则上不受限制。可通过二氧化锆矿引入二氧化锆，作为商业生产的二氧化锆（不稳定的、部分稳定的或完全稳定的）的比例在 < 0.5 mm 的范围内，例如，可分成（大约）一半，按照一个实施方案为 < 0.1 和 0.1-0.5 mm 之间。

按照一个实施方案，烧结氧化镁或熔融氧化镁组份使用的粒度范围达 6 mm。在这种情况下，>1mm 的组份可能构成 2/3 氧化镁总加料量的一半。下面将详述两种配方/批次的内容，包括烧制之后所达到的特性特点。

用这种方法制成的砖，成功地在一个工程实验中进行了试验，改善了（玻璃熔融槽）包封操作中所发生的状况。上述砖特别在还原气氛下进行了试验，其本身表明优于传统的氧化镁-硅酸锆砖。

	样品 1	样品 2
氧化镁 (MgO) < 1 mm	30%	20%
氧化镁 (MgO) < 1-6 mm	50%	50%
ZrO ₂ 0.1-0.5 mm	0	15
ZrO ₂ < 0.1 mm	20	15
格林表观密度 (g/cm ³)	3.32	3.46
烧制 (℃)	1750	1750
烧制后的表观密度 (g/cm ³)	3.35	3.50
开口孔隙率 (%)	12.5	14
冷耐压强度 (N/mm ²)	55	80