



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007133918/03**, **10.03.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.03.2006

(30) Конвенционный приоритет:
15.03.2005 FR 0502529

(43) Дата публикации заявки: **20.04.2009**

(45) Опубликовано: **10.11.2010** Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 4647547 A**, **03.03.1987**. **US 5106795 A**,
21.04.1992. **US 5053366 A**, **01.10.1991**. **JP 08-**
091915 A, **09.04.1996**. **SU 374254 A**, **21.06.1973**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **15.10.2007**

(86) Заявка РСТ:
FR 2006/000540 (**10.03.2006**)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/097609 (**21.09.2006**)

Адрес для переписки:
191002, Санкт-Петербург, а/я 5, ООО
"Ляпунов и партнеры", пат.пов.
Ю.В.Кузнецовой

(72) Автор(ы):

ШАМПИОН Тибо Пьер Поль (FR),
ИС Кристиан Клод (FR),
ВИЙЕРМО Франселина Маргарита
Луиза (FR)

(73) Патентообладатель(и):

Сен-Гобен Сантр де Решерш э д"Этюд
Эропен (FR)

(54) ФУТЕРОВКА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА ГАЗИФИКАТОРА

(57) Реферат:

Огнеупорная внутренняя футеровка газификатора изготовлена из спеченного материала, содержащего по меньшей 45 мас.% оксида хрома (Cr_2O_3), по меньшей мере 1 мас.% оксида циркония, причем по меньшей мере 30 мас.% вышеуказанного оксида циркония (ZrO_2) стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, а также оксид кремния в количестве менее 3 мас.% и оксид алюминия. Общее содержание оксидов хрома, циркония,

алюминия, кремния и кальция составляет более 95 мас.%. Предпочтительно, материал содержит более 80 мас.% оксида хрома, более 1 и менее 10 мас.% оксида алюминия и более 6 и менее 7 мас.% оксида циркония, а также по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из группы: CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 . Технический результат изобретения - улучшение коррозионной стойкости футеровки газификатора. 30 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2007133918/03, 10.03.2006**(24) Effective date for property rights:
10.03.2006(30) Priority:
15.03.2005 FR 0502529(43) Application published: **20.04.2009**(45) Date of publication: **10.11.2010 Bull. 31**(85) Commencement of national phase: **15.10.2007**(86) PCT application:
FR 2006/000540 (10.03.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/097609 (21.09.2006)Mail address:
**191002, Sankt-Peterburg, a/ja 5, OOO "Ljapunov i
partnery", pat.pov. Ju.V.Kuznetsovoj**

(72) Inventor(s):

**ShAMPION Tibo P'er Pol' (FR),
IS Kristian Klod (FR),
VIJERMO Franselina Margarita Luiza (FR)**

(73) Proprietor(s):

**Sen-Goben Santr de Reshersh eh d'Ehtjud Ehropen
(FR)****(54) GASIFIER INNER SURFACE LINING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: refractory inner lining of a gasifier is made from sintered material which contains at least 45 wt % chromium oxide (Cr_2O_3), at least 1 wt % zirconium oxide, wherein at least 30 wt % of said zirconium oxide (ZrO_2) is stabilised in cubic and/or tetragonal form, as well as silicon oxide in amount of 3 wt % and aluminium oxide. Total content of oxides of chromium, zirconium,

aluminium, silicon and calcium is over 95 wt %. Preferably, the material contains over 80 wt % chromium oxide, over 1 and less than 10 wt % aluminium oxide and over 6 and less than 7 wt % zirconium oxide, as well as at least one additive which stabilises or does not stabilise zirconium oxide, selected from a group comprising: CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 .

EFFECT: higher corrosion resistance of the gasifier lining.

31 cl, 3 tbl

Настоящее изобретение относится к футеровке внутренней поверхности реактора газификатора.

В уровне техники, в частности, известно применение газификатора для газификации угля. Способ газификации угля, известный в области техники на протяжении уже
5 около пятнадцати лет, в настоящее время широко применяется, поскольку его можно использовать для переработки материалов, таких как различные углеводородные материалы, например уголь, нефтяной кокс и даже тяжелые масла, с целью получения синтез-газов, используемых в качестве источника энергии или в качестве исходных
10 соединений для химической промышленности. Этот способ также позволяет удалить нежелательные компоненты, например NO_x , серу или ртуть, перед выбросом в атмосферу.

Принцип газификации заключается в контролируемом частичном сжигании
15 исходного материала под давлением в атмосфере пара или кислорода при температуре от приблизительно 1000°C до приблизительно 1600°C .

Существуют различные типы реакторов, известных как «газификаторы»: с фиксированным слоем, с псевдоожиженным слоем или с движущимся слоем. Эти реакторы различаются способом введения реагентов, способом смешивания топлива и
20 окислителя, температурными условиями и давлением, а также способом удаления жидкого остаточного шлака или золы, образующихся в результате реакции.

В статье «Refractories for Gasification (Огнеупорные материалы для газификации)», опубликованной в журнале «Refractories Applications and News (Применения и новости огнеупорных материалов)», том 8, номер 4, июль-август 2003, написанной Уэйдом
25 Тэйбером (Wade Taber) из Департамента энергетических систем Отделения промышленных керамических покрытий компании Сен-Гобэн (Saint-Gobain), описана структура футеровки внутренней поверхности газификатора. Газификатор покрыт различными слоями огнеупорных материалов, способными выдерживать температуру,
30 давление и агрессивную среду, действию которых они подвергаются в течение процесса газификации. Слои огнеупорных материалов таким образом защищают металлические внутренние стены газификатора от действия высоких температур и от коррозии под действием газов и шлака.

Огнеупорный материал на рабочей поверхности в большей степени подвергается
35 разрушению и химической атаке золы или шлака, что приводит к проникновению веществ из сжиженной золы или шлака в поры огнеупорного материала. В результате эрозии и циклического температурного воздействия проникновение веществ в защитный слой огнеупорного материала может привести к растрескиванию
40 внутренней облицовки и в конце концов может привести к остановке реактора.

Для увеличения эксплуатационной долговечности огнеупорной футеровки исследователи пытались увеличить ее толщину. Однако такое решение имеет недостаток - уменьшается полезный объем газификатора и, следовательно, снижается
его производительность.

Джеймс П. Беннет (James P. Bennett) в статье «Refractory lines used in slagging gasifiers (Огнеупорная футеровка, используемая в шлаковых газификаторах)»,
45 опубликованной в журнале «Refractories Applications and News», т.9, №5, сентябрь-октябрь 2004, стр.20-25, сообщает, что эксплуатационная долговечность огнеупорной футеровки газификатора, в частности, в охлаждаемых воздухом системах очень
50 ограничена несмотря на высокое содержание в ней оксида хрома. В частности, он упоминает доклад С.Дж.Клейтона, Дж.Дж.Стиджела и Дж.Дж.Уаймера (S.J.Clayton, G.J.Stiegel, J.G.Wimer) «Gasification technologies, Gasification Markets and Technologies -

Present and future, an Industry Perspective (Технологии газификации, Рынок газификации и технологии - Настоящее и будущее, перспективы промышленности)», доклад Департамента энергетических ресурсов (DOE - Department of Energy) США, DOE/FE 0447, июль 2002.

Поэтому существует потребность в огнеупорной футеровке, приспособленной к тому, чтобы более эффективно и жестко противостоять коррозии, с которой она сталкивается в условиях газификатора, по сравнению с материалами, изготовленными согласно предшествующему уровню техники.

Целью настоящего изобретения является удовлетворение этой потребности.

Согласно изобретению указанной выше цели достигают с помощью огнеупорной футеровки внутренней поверхности газификатора, имеющей по меньшей мере одну область спеченного материала, содержащего по меньшей мере 45 мас.% оксида хрома (Cr_2O_3) и по меньшей мере 1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 2 мас.% и еще более предпочтительно по меньшей мере 3 мас.% оксида циркония (ZrO_2), причем по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 30 мас.% вышеуказанного оксида циркония (ZrO_2) стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме.

Как будет детально продемонстрировано в приведенном ниже описании, неожиданно оказалось, что присутствие по меньшей мере 1 мас.% оксида циркония, по меньшей мере 20 мас.% которого стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, уменьшает проникновение веществ, содержащихся в шлаке, и их негативное воздействие на футеровку без ухудшения других функциональных свойств футеровки.

Вышеуказанный футеровочный материал по изобретению предпочтительно имеет один или несколько из приведенных ниже дополнительных признаков:

- По меньшей мере 60 мас.% оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме.

- Вышеуказанный материал содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония и выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , предпочтительной присадкой является CaO . Содержание оксида кальция (CaO) в указанном материале предпочтительно менее 1,0 мас.%. Присадка предпочтительно стабилизирует оксид циркония, по меньшей мере частично.

- Содержание оксида циркония (ZrO_2) более 4,5 мас.%, предпочтительно более 6 мас.% и/или менее 7 мас.%.

- Содержание оксида хрома (Cr_2O_3) более 60 мас.% и предпочтительно более 80 мас.%.

- Указанный материал содержит оксид алюминия (Al_2O_3) в количестве более 1 мас.%, предпочтительно более 2 мас.%, и/или менее 10 мас.%, предпочтительно менее 5 мас.%, еще более предпочтительно менее 3,5 мас.%.

- Вышеупомянутый материал содержит диоксид кремния в количестве более 0,5 мас.%, предпочтительно более 1 мас.%, и/или менее 3 мас.%, предпочтительно менее 1,5 мас.%.

- Общее содержание оксидов хрома (Cr_2O_3), циркония (ZrO_2), алюминия (Al_2O_3), кремния (SiO_2) и кальция (CaO) составляет более 95 мас.%, предпочтительно более 98 мас.%, остальные компоненты материала являются примесями. Примеси обычно содержат железо, главным образом в форме Fe_2O_3 , и оксиды щелочных металлов, такие как Na_2O и K_2O . Предполагается, что такое содержание примесей не ставит под сомнение преимущества от использования данного материала.

- Структура материала представляет собой гранулят оксида хрома, связанный

матрицей, содержащей зерна, состоящие из оксида циркония и присадки, выбранной из CaO, MgO, Y₂O₃ и TiO₂, причем присадка стабилизирует или не стабилизирует оксид циркония, а процентное содержание оксида циркония в вышеуказанных зернах составляет более 1 мас.%, предпочтительно более 2,5 мас.% по отношению к массе материала. Содержание присадки в зернах, содержащих оксид циркония и присадку, составляет предпочтительно от 1 до 8 мас.% по отношению к массе вышеуказанных зерен. Предпочтительно содержание присадки больше или равно 3 мас.% и/или меньше или равно 6 мас.%.

- Предпочтительно присадку выбирают из CaO, MgO и Y₂O₃, предпочтительно из MgO и CaO. Наиболее предпочтительной присадкой является CaO.

- Материал имеет форму слоя, нанесенного на внутреннюю стенку реактора газификатора или совокупности блоков, установленных таким образом, чтобы защищать стенку. Слой или блоки предпочтительно состоят из описанного выше материала.

В настоящем описании все процентное содержание указано в мас.%, если не указано иное.

В состав шлака, образующегося в газификаторах, обычно входят следующие вещества: SiO₂, FeO или Fe₂O₃, CaO и Al₂O₃. Он также может содержать и другие оксиды, происходящие из материалов, загружаемых в реактор. Базовый индекс $B = (CaO + MgO + Fe_2O_3) / (Al_2O_3 + SiO_2)$ обычно составляет примерно 0,6, и соотношение $C/S = CaO/SiO_2$ обычно равно 0,4, содержание выражено в мас.%.

Ван Чже (Wang Zhe), как сообщается в статье «Application of ZrO₂ in high Cr₂O₃ low cement castable refractories for Refuse Melter (Применение ZrO₂ в огнеупорных материалах с большим содержанием Cr₂O₃ и малым содержанием цемента для плавильника отходов)», опубликованной в протоколах Восьмого двухгодичного конгресса «Worldwide Conference ECO Refractory For The Earth (Международная конференция Европейской Организации Угля - Огнеупорные материалы для Земли)», проводимой с 19 по 22 октября 2003 в Осаке (Япония), изучал поведение материалов с высоким содержанием оксида хрома и оксида алюминия, не содержащих оксида кремния, по отношению к вызывающему коррозию шлаку в печах для сжигания хозяйственных и промышленных отходов. Как описывается в вышеупомянутой публикации, добавление высокостабилизированного кубического циркония, содержащегося в количестве от 3,2 до 6,4% от общей композиции, является неблагоприятным по отношению к устойчивости футеровки к растворению под действием шлака. Однако шлак в печи для сжигания отходов отличается от шлака, образующегося в газификаторе, следующими характеристиками: его индекс В равен приблизительно 1,2; а соотношение C/S равно приблизительно 1,5.

Футеровка должна быть приспособлена к коррозионным условиям, в которых она применяется. То есть нельзя ожидать, что облицовка, устойчивая к определенному типу коррозионных условий, будет также устойчива при воздействии других типов коррозионных условий. При этом было обнаружено, что материалы, соответствующие изобретению, включают материалы, описанные Ван Чже как неэффективные для печей для сжигания отходов. Неожиданно изобретатели установили, что эти материалы эффективны при использовании их для изготовления футеровки газификаторов.

В предшествующем уровне техники известны материалы, содержащие оксид циркония и оксид хрома и используемые для футеровки печей для изготовления стекла или железа и стали, как описано в патенте EP 0404610. Эти материалы содержат оксид

циркония в количестве от 1 мас.% до 9 мас.% по отношению к общей массе композиции. Согласно упомянутому выше патенту важно, чтобы по меньшей мере 80%

оксида циркония было представлено в моноклинной форме, причем моноклинный цирконий описывают как «ключевой ингредиент» для улучшения устойчивости к температурному шоку. Неожиданно в свете этой теории исследователи установили, что для применения для футеровки газификаторов, наоборот, предпочтительно присутствие оксида циркония, стабилизированного по меньшей мере на 20%.

Оксид циркония может быть стабилизирован путем добавления стабилизирующей присадки и/или путем термической обработки при очень высокой температуре (обычно выше 1700°C). Согласно изобретению по меньшей мере 20 мас.% оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме.

В футеровке по настоящему изобретению предпочтительно содержится присадка, выбранная из CaO, MgO, Y₂O₃ и TiO₂, выступающая или не выступающая в роли стабилизатора.

Огнеупорный материал по настоящему изобретению состоит из одного или нескольких видов гранул, то есть частиц, имеющих размер более 150 мкм, окруженных вязущей матрицей.

Гранулы могут содержать другие химические соединения, в частности они могут состоять из оксида хрома, причем общее содержание оксида хрома в материале составляет по меньшей мере 45 мас.%.

Вязущая матрица содержит зерна, то есть частицы, имеющие размер менее 150 мкм, в состав которых входит оксид циркония и присадка. Согласно изобретению содержание одного оксида циркония в этих гранулах предпочтительно составляет более 2,5 мас.% от общей массы материала. В этих зернах присадка может выполнять функцию стабилизатора оксида циркония, а может и не являться стабилизатором. Вязущая матрица может, кроме того, содержать другие зерна, в частности зерна оксида циркония без стабилизатора.

Футеровка по настоящему изобретению может быть изготовлена в виде слоя, полученного из неотработанного материала, или в форме набора огнеупорных блоков.

Для изготовления футеровки в виде слоя изготавливают исходную смесь из частиц оксидов хрома и циркония и, возможно, других оксидов в пропорциях, определенных в зависимости от состава требуемого материала. К смеси может быть добавлена присадка, выступающая в качестве стабилизатора, и/или она может содержаться в зернах циркония. Для облегчения использования могут добавлять формообразующие добавки, предпочтительно в пропорции менее 7%.

Способ определения пропорций компонентов исходной смеси хорошо известен любому специалисту в данной области техники. В частности специалисту известно, что оксиды хрома, алюминия и циркония, присутствующие в исходной смеси, также присутствуют и в спеченном порошкообразном огнеупорном материале.

Определенные оксиды, входящие в состав этого материала, также могут быть внесены с добавками. Таким образом, состав исходной смеси может варьировать, в частности, в зависимости от количества и природы присутствующих в ней добавок.

Оксид хрома могут добавлять в виде смеси спеченных или расплавленных частиц оксида хрома. Оксид алюминия могут добавлять в виде смеси кальцинированных или реакционноспособных частиц алюминия или даже в виде белого корунда. Оксид циркония могут добавлять в виде коммерчески доступного нестабилизированного циркония и/или в форме стабилизированного циркония, например циркония от

Юнитек (Unitec) в виде порошка.

Порошок изготовлен из частиц, 90% которых имеют размер менее 150 мкм.

Исходная смесь предпочтительно содержит по меньшей мере 0,2 мас.% стабилизированного порошка циркония.

Исходная смесь предпочтительно содержит:

- по меньшей мере 60% смеси частиц из расчета по оксидам, по меньшей мере 90 мас.% которых присутствуют в форме частиц, имеющих размер более 150 мкм, но менее 20 мм;

- менее 40% смеси частиц, где по меньшей мере 90 мас.% частиц имеют размер менее 150 мкм;

- менее 7% одной или более формообразующих добавок, известных специалисту в данной области.

Исходную смесь предпочтительно гомогенизируют и кондиционируют. Смесь, приготовленная таким образом, предпочтительно готова к использованию и может наноситься на внутреннюю стенку реактора, например, путем литья, вибролитья или распыления в зависимости от требований и с высокой гибкостью, после чего ее спекают *in situ* в процессе предварительного нагрева реактора для получения огнеупорной футеровки по настоящему изобретению. Спекание протекает при атмосферном давлении, в окислительной атмосфере и при температуре от 1300°C до 1600°C.

Для изготовления футеровки по настоящему изобретению также можно объединить спеченные блоки или использовать предварительно подготовленные блоки, которые затем спекаются в процессе эксплуатации, когда реактор прогревается.

Для изготовления спеченных блоков используют способ, состоящий из следующих последовательных стадий:

а) приготовление загрузки,

б) формование загрузки в форме,

с) литье вышеуказанной загрузки в форме для литья или прессование загрузки путем вибрации, и/или прессования, и/или заливки вышеуказанной загрузки в форму для литья для получения заготовки,

д) извлечение заготовки из формы для литья,

е) высушивание вышеуказанной заготовки, предпочтительно на воздухе или в атмосфере с регулируемыми параметрами влажности, предпочтительно до содержания остаточной влаги в количестве от 0 до 0,5%,

ф) обжиг вышеуказанной заготовки в окислительной атмосфере при температуре от 1300°C до 1600°C для образования формованного огнеупорного материала или спеченного «огнеупорного блока».

Как и исходная смесь, описанная выше, загрузка содержит оксиды, подобранные в зависимости от конечного состава блока, их предшественников и временных формообразующих добавок.

Стадии а) и ф) - это стадии, обычно используемые в предшествующем уровне техники для получения спеченных материалов.

Способ определения количеств компонентов огнеупорного материала на стадии а) хорошо известен для специалиста в данной области. В частности, специалисту в данной области известно, что оксиды хрома, алюминия и циркония, присутствующие в исходной загрузке, также присутствуют и в изготовленном огнеупорном материале. Определенные оксиды могут быть также внесены вместе с добавками. Поэтому для получения тех же количеств компонентов в спеченном огнеупорном материале состав

исходной загрузки могут менять, в частности, в зависимости от количества и природы добавок, содержащихся в загрузке.

Добавки могут вносить в исходную загрузку с целью достичь на стадии b) достаточной пластификации загрузки во время ее образования и для того, чтобы обеспечить достаточную механическую прочность предварительной заготовки, получаемой в конце стадий d) и e). Неограничивающие примеры добавок, которые могут использовать в указанном способе, следующие:

- временные органические вяжущие вещества (то есть вяжущие вещества, которые полностью или частично удаляются на стадиях высушивания и обжига), такие как смолы, производные целлюлозы или лигнона, поливиниловые спирты; временные вяжущие вещества добавляют предпочтительно в количестве от 0,1 до 6 мас.% по отношению к массе конкретной смеси загрузки;

- формообразующие агенты, такие как стеараты магния или кальция;

- гидравлические вяжущие, такие как CaO алюминатный цемент;

- дефлокулянты, такие как щелочные производные полифосфатов или метакрилатов;

- активаторы спекания, такие как диоксид титана или гидроксид магния;

- добавки типа глины, которые облегчают использование и способствуют агломерации; вместе с перечисленными добавками в материал оказываются внесенными оксид алюминия и диоксид кремния и некоторые другие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также оксиды железа в зависимости от типа глины.

Количества описанных выше добавок не ограничены согласно настоящему изобретению. В частности, подходящими являются такие количества добавок, которые обычно используют в процессах спекания.

Смешивание разных компонентов загрузки проводят до получения гомогенной массы.

На стадии b) формуют загрузку и располагают ее в форме для литья.

На стадии c), в случае формования прессованием, используют давление от 400 до 800 кг/см². Давление обычно выполняют одноосно или используют изостатическое прессование, например при помощи гидравлического пресса. Предпочтительно прессованию предшествует операция ручного или пневматического уплотнения или вибрации.

Высушивание на стадии e) могут осуществлять при умеренно высоких температурах. Предпочтительно высушивание проводят при температуре от 110°C до 200°C. Обычно высушивание проводят в течение времени от 10 часов до одной недели в зависимости от структуры (формы) предварительной заготовки и продолжают до достижения содержания остаточной влаги в предварительной заготовке, составляющего менее 0,5%.

Высушенную заготовку затем обжигают (стадия f). Время обжига составляет от 3 дней до приблизительно 15 дней между периодами охлаждения и может быть разным в зависимости от материала и также в зависимости от размеров и формы частиц. Цикл обжига предпочтительно проводят обычным способом на воздухе при температуре от 1300° до 1600°C.

Неожиданно оказалось, что получаемый в конце стадии f) огнеупорный материал является устойчивым к действию стрессовых условий, которым он подвергается в реакторе газификатора, в частности к действию расплавленной золы или шлака.

Для изготовления предварительно изготовленных блоков используют стадии a)-e)

способа, описанного выше, но после сборки блоков в реакторе проводят по меньшей мере частично стадию обжига f).

Блоки объединяют с помощью подходящих температурных швов способом, хорошо известным специалистам в данной области техники.

Нижеследующие примеры представляют собой неограничивающую иллюстрацию настоящего изобретения. В примерах использовали следующее сырье:

- смесь частиц оксида хрома с чистотой 98 мас.% Cr_2O_3 , состоящая по меньшей мере на 90 мас.% из частиц, размер которых более составляет более 20 мкм, но менее 20 нм,
- порошок пигментного оксида хрома (>98% Cr_2O_3), срединный диаметр частиц которого (D50) составляет менее 2 мкм,
- кальцинированный или тонкоизмельченный порошок оксида алюминия со срединным диаметром частиц, равным 5 мкм,
- порошок моноклинного диоксида циркония от ЗИРПРО (ZIRPRO), имеющий характеристики, приведенные ниже в таблице 1 (порошок P1),
- добавки: стеараты магния или кальция, временные вяжущие вещества (производные целлюлозы или лигнона), химические вяжущие вещества (фосфорная кислота, производные монофосфата алюминия),
- порошок стабилизированного диоксида циркония от ЗИРПРО, имеющий характеристики, приведенные ниже в таблице 1 (порошок P2),
- глина, имеющая содержание алюминия >30%.

Таблица 1		
	P1	P2
D50 (мкм)	3,9	20,0
$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ (мас.%)	98,5	93,6
CaO (мас.%)	0,05	4,3
Кристаллические фазы	Моноклинный (100%)	Моноклинный (33%) Кубический + тетрагональный (67%)

На первой стадии а) сырье смешивали и добавляли 3% воды. Далее выполняли стадии:

- б) приготовления загрузки в форме для литья,
- в) прессования загрузки в форме для литья под давлением 600 кг/см² для создания заготовки,
- г) извлечения предварительной заготовки из формы,
- д) высушивания предварительной заготовки на воздухе до достижения содержания остаточной влаги в материале, меньшего или равного 0,5%,
- е) обжиг вышеуказанной заготовки в окислительной атмосфере при температуре от 1400° до 1600°C с получением формованного огнеупорного материала.

Содержание оксидов алюминия, хрома, кремния и кальция в конечном спеченном материале рассчитывали исходя из химического состава сырья, использовавшегося для приготовления исходной загрузки.

Изучение микроструктуры материала по настоящему изобретению показывает, что материал состоит из гранулята оксида хрома, окруженного вяжущей матрицей, которая содержит для материалов 2-5 зерна ZrO_2 -CaO. Микрозондовый анализ показывает, что содержание элементов зерен ZrO_2 -CaO соответствует их содержанию в порошках P1 и P2.

Плотность и открытую пористость материала измеряли до того, как начала происходить коррозия, согласно стандарту Международной Организации по Стандартизации (International Organization for Standardization) ISO 5017.

Дальнейшие измерения проводили на материале после стадии f), подвергая его коррозии, отражающей условия эксплуатации на рабочей поверхности футеровки газификатора. Коррозию осуществляли следующим способом: тестируемые образцы материала размером $25 \times 25 \times 180 \text{ мм}^2$, помещенные в тигельную печь, погружали в расплавленный шлак при температуре 1600°C на время примерно 4 часа в атмосфере аргона. Образцы вращали со скоростью 2 об./мин.

Используемый для испытаний шлак содержал, в частности:

SiO_2 : приблизительно 30-50%,

Al_2O_3 : приблизительно 10-20%,

Fe_2O_3 или FeO : 15-25%,

CaO : приблизительно 10-20%.

Базисный индекс В шлака, то есть массовое соотношение веществ $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, как правило, составляло около 0,6. Массовое соотношение веществ CaO/SiO_2 составляло около 0,4.

Определяли следующие показатели: показатель степени коррозии, глубину проникновения CaO , содержащегося в шлаке, в футеровку, истощение диоксида циркония и величину условного предела прочности при изгибе после проведения испытаний на температурный шок.

Показатель степени коррозии определяется по следующему соотношению:

$$100 \times \frac{\text{Исчезновение участка тестируемого образца материала в атмосфере / тройная точка шлака}}{\text{Исчезновение участка сравнительного образца в атмосфере / тройная точка шлака}}$$

Указанное исчезновение участка происходит из-за коррозионной атаки со стороны шлака, описанной выше, и в результате растворения огнеупорного материала.

Таким образом, показатель степени коррозии равен 100 для сравнительного материала, значения ниже 100 свидетельствуют о лучшей устойчивости к коррозии, чем у сравнительного материала.

Глубину проникновения CaO из шлака измеряют с помощью микронзондового анализа шлифа.

Максимальную глубину, до которой диоксид циркония, составляющий огнеупорный материал, подвергается коррозионному воздействию и растворяется шлаком, измеряли при помощи микронзондового анализа. Эту глубину называют «истощение».

Так как футеровка по настоящему изобретению в процессе эксплуатации может подвергаться высоким нагрузкам и температурному шоку, изобретатели также измеряли изменение условного предела прочности при изгибе материала, подвергающегося температурному шоку.

Условный предел прочности при изгибе после испытаний в условиях температурного шока устанавливают в соответствии со стандартом ISO 5014. Значение приведено в таблице 2 и обозначено как «Условный предел прочности».

В таблице 2 представлены полученные результаты.

Таблица 2

№	1	2	3	4	5
Порошок диоксида циркония в загрузке (мас.%)					
P1	7	0	0	0	0
P2	0	7	7	4,9	7,3
Рассчитанный химический состав спеченного материала (мас.%)					
Cr ₂ O ₃	87	87	87	91	88
ZrO ₂	7,0	6,4	6,4	4,4	6,7
Al ₂ O ₃	2,8	2,8	3,3	2,3	1,7
SiO ₂	0,4	0,4	1,2	0,9	0,9
CaO	<0,1	0,3	0,3	0,2	0,3
Другие свойства спеченного материала (до коррозии)					
Объемная плотность (г/см ³)	4,25	4,24	4,30	4,20	4,23
Открытая пористость	15,2	14,5	12,1	13,3	12,7
Измерения показателя проникновения CaO и истощение в результате коррозии					
Истощение ZrO ₂ (мм)	1,5	0	0	0,5	0,3
Глубина проникновения CaO после проведения теста на устойчивость к коррозии	>10	>10	3	5,4	>10
Измерения растворения в результате коррозии					
Показатель степени коррозии	100	96	67	77	85
Устойчивость к температурному шоку					
Условный предел прочности (МПа)	8,5	7	11	13	12

Композиция №1 - это сравнительная композиция.

Данные, представленные в таблице 2, показывают, что:

- Добавление стабилизированного диоксида циркония, содержащего CaO (композиции 2-3-4-5-6), уменьшает истощение диоксида циркония, то есть атаку диоксида циркония веществами, содержащимися в шлаке.

- Присутствие более чем 0,5% оксида кремния не ухудшает сопротивляемость коррозии.

- Присутствие оксида алюминия может быть благоприятно для повышения устойчивости к проникновению оксида кальция, как видно при сравнении свойств композиций 2 и 3.

- Внесение оксида кальция, в частности, с источником циркония не вредит требуемым свойствам.

- Материал по настоящему изобретению обладает лучшими свойствами устойчивости к коррозии, чем сравнительный материал.

- Композиция 3 обладает наиболее предпочтительными свойствами, и ее применение наиболее предпочтительно.

Как видно из вышесказанного, футеровка по настоящему изобретению благоприятным образом уменьшает проникновение и атаку шлаков, действию которых она подвергается при применении ее в реакторах газификатора, при этом другие функциональные свойства обшивки не ухудшаются.

Конечно, настоящее изобретение не ограничивается только описанными воплощениями, которые приведены для иллюстрации в качестве неограничивающего примера.

Способ изготовления следующих продуктов является таким же, что и способ, использованный в примерах, описанных в таблице 2 описания. Приведенная ниже таблица 3 обобщает результаты, полученные в ходе дополнительных испытаний.

Таблица 3						
№	6	7*	8*	9	10	11

Порошок диоксида циркония в загрузке (мас.%)						
P1 (см.таблицу 1 описания)		6,6				
P2 (см.таблицу 1 описания)	6,6			2,00	3,6	4,5
Рассчитанный химический состав спеченного материала (мас%)						
Cr ₂ O ₃	53	53,5	83,5	93,3	91,8	91,4
ZrO ₂	19	18,8	0,7	1,9	2,9	3,9
Al ₂ O ₃	25	24,8	11,6	1,1	2,5	2,5
SiO ₂	2,6	2,7	2,4	1,1	1,1	0,2
CaO	<0,5	<0,5	0,2	0,2	0,3	0,3
Кажущаяся плотность (г/см ³)	4,00	4,05	4,01	4,30	4,15	4,18
Открытая пористость (%)	13,5	13,3	14,5	14,7	11,8	15,6
Измеренные показатели проникновения CaO и истощение в результате коррозии						
Истощение ZrO ₂ (мм)	0,5	2,2				
Глубина проникновения CaO после проведения теста на устойчивость к коррозии	5,4	>10				
Измерения растворения в результате коррозии						
Показатель степени коррозии	150	190				
Устойчивость к температурному шоку						
Остаточный предел прочности при изгибе (МПа)	10	7	0,6	9,0	8,6	9,7
*: не входит в объем формулы изобретения						

Формула изобретения

1. Внутренняя огнеупорная футеровка газификатора, имеющая по меньшей мере одну область спеченного материала, содержащего по меньшей мере 45 мас.% оксида хрома (Cr₂O₃) и по меньшей мере 1 мас.% оксида циркония, причем по меньшей мере 30 мас.% указанного оксида циркония (ZrO₂) стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, и менее 3 мас.% диоксида кремния (SiO₂), причем общее содержание оксидов хрома (Cr₂O₃), циркония (ZrO₂), алюминия (Al₂O₃), кремния (SiO₂) и кальция (CaO) составляет более 95 мас.%.

2. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме.

3. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO, MgO, Y₂O₃ и TiO₂.

4. Огнеупорная футеровка по п.3, отличающаяся тем, что присадка представляет собой CaO.

5. Огнеупорная футеровка по п.3, отличающаяся тем, что присадка выбрана из MgO и TiO₂.

6. Огнеупорная футеровка по п.3, отличающаяся тем, что присадка не стабилизирует оксид циркония.

7. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида циркония (ZrO₂) составляет более 4,5 мас.%.

8. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида циркония (ZrO₂) составляет более 6 мас.%.

9. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида циркония (ZrO₂) составляет менее 7 мас.%.

10. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида хрома (Cr₂O₃) составляет более 80 мас.%.

11. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида

алюминия (Al_2O_3) в ней составляет более 1 мас.% и содержание диоксида кремния в ней составляет более 0,5 мас.%.

12. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в ней составляет менее 10 мас.%.

13. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание диоксида кремния в ней составляет менее 1,5 мас.%.

14. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что структура указанного материала представлена гранулятом оксида хрома, связанным матрицей, содержащей зерна, включающие оксид циркония и присадку, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , причем указанная присадка стабилизирует или не стабилизирует указанный оксид циркония, а содержание оксида циркония в зернах составляет более 2,5% по отношению к массе указанного материала.

15. Огнеупорная футеровка по п.14, отличающаяся тем, что содержание присадки в зернах составляет от 1 до 8% по отношению к массе указанных зерен.

16. Огнеупорная футеровка по любому из пп.1-15, отличающаяся тем, что материал представлен в форме слоя, нанесенного на внутреннюю стенку реактора указанного газификатора, или в форме блоков, установленных таким образом, чтобы защищать указанную стенку.

17. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, и тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 .

18. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, и тем, что содержание оксида циркония (ZrO_2) составляет более 6 и менее 7 мас.%.

19. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , и тем, что содержание оксида циркония (ZrO_2) составляет более 6 и менее 7 мас.%.

20. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, и тем, что содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас.%.

21. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , и тем, что содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас.%.

22. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что содержание оксида циркония (ZrO_2) составляет более 6 и менее 7 мас.%, и тем, что содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас.%.

23. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , тем, что содержание оксида циркония (ZrO_2) составляет более 6 и менее 7 мас.%, и тем, что

содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас. %.

24. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , и тем, что содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас. %.

25. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что содержание оксида циркония (ZrO_2) составляет более 6 и менее 7 мас.%, и тем, что содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас.%.

26. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO, MgO, Y₂O₃ и TiO₂, тем, что содержание оксида циркония (ZrO₂) составляет более 6 и менее 7 мас.%, и тем, что содержание оксида хрома (Cr₂O₃) составляет более 80 мас.%.

27. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, и тем, что содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в ней составляет более 1 и менее 10 мас.% и содержание диоксида кремния в ней составляет более 0,5 мас.%.

28. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , и тем, что содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в ней составляет более 1 и менее 10 мас.% и содержание диоксида кремния в ней составляет более 0,5 мас.%.

29. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO, MgO, Y₂O₃ и TiO₂, тем, что содержание оксида циркония (ZrO₂) составляет более 6 и менее 7 мас.%, и тем, что содержание оксида алюминия (Al₂O₃) составляет более 1 и менее 10 мас.% и содержание диоксида кремния составляет более 0,5 мас.%.

30. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO, MgO, Y₂O₃ и TiO₂, тем, что содержание оксида хрома (Cr₂O₃) составляет более 80 мас.%, и тем, что содержание оксида алюминия (Al₂O₃) в ней составляет более 1 и менее 10 мас.% и содержание диоксида кремния в ней составляет более 0,5 мас.%.

31. Огнеупорная футеровка по п.1, отличающаяся тем, по меньшей мере 60% указанного оксида циркония стабилизировано в кубической и/или тетрагональной форме, тем, что она содержит по меньшей мере одну присадку, стабилизирующую или не стабилизирующую оксид циркония, выбранную из CaO , MgO , Y_2O_3 и TiO_2 , тем, что содержание оксида циркония (ZrO_2) составляет более 6 и менее 7 мас.%, тем, что содержание оксида хрома (Cr_2O_3) составляет более 80 мас.%, и тем, что содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в ней составляет более 1 и менее 10 мас.% и содержание диоксида кремния в ней составляет более 0.5 мас.%.