



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004133664/03, 06.03.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.03.2003(30) Конвенционный приоритет:
17.04.2002 (пп.1-6) DE 10216879.2

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2006

(45) Опубликовано: 10.01.2007 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: BR 9103769 A, 30.03.1993. SU 889645 A
15.12.1981. US 3192059 A, 29.06.1965. GB
1000080 A, 04.08.1965. US 4451516 A, 29.05.1984.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
17.11.2004(86) Заявка РСТ:
EP 03/02270 (06.03.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 03/087011 (23.10.2003)Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,
кв.15, ЕВРОМАРКПАТ, И.А.Веселицкой

(72) Автор(ы):

ВАЙХЕРТ Томас (DE),
ШМАЛЕНБАХ Бернхард (DE),
ГАЙТ Мартин (AT),
МАЙЦЕНОВИЦ Кристиан (AT)

(73) Патентообладатель(и):

РИФРЭКТОРИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛ ПРОПЕРТИ
ГМБХ ЭНД КО. КГ (AT)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИТА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РЕГЕНЕРАТОРАХ ВАННЫХ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

(57) Реферат:

Огнеупор на основе магнезита и диоксида циркония, содержащий ZrO_2 в количестве от 5 до 35 мас.% и MgO в количестве от 65 до 95 мас.%, а также другие компоненты в количестве максимум 5 мас.% и SiO_2 в количестве менее 1,0 мас.%, применяют в регенераторах ваннных

стекловаренных печей, при работе которых, по меньшей мере, периодически создается и поддерживается восстановительная атмосфера. Технический результат изобретения - отсутствие разрушения футеровки регенератора. 5 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C04B 35/04 (2006.01)*C03B 5/237* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004133664/03, 06.03.2003**(24) Effective date for property rights: **06.03.2003**(30) Priority:
17.04.2002 (cl.1-6) DE 10216879.2(43) Application published: **27.02.2006**(45) Date of publication: **10.01.2007 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **17.11.2004**(86) PCT application:
EP 03/02270 (06.03.2003)(87) PCT publication:
WO 03/087011 (23.10.2003)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., d.10,
kv.15, EVROMARKPAT, I.A.Veselitskoj**

(72) Inventor(s):

**VAJKhERT Tomas (DE),
ShMALENBAKh Bernhard (DE),
GAJT Martin (AT),
MAJTsENOVITs Kristian (AT)**

(73) Proprietor(s):

**RIFREhKTORI INTELLEKTUAL PROPERTI
GMBKh EhND KO. KG (AT)****(54) APPLICATION OF REFRACTORY MATERIAL ON BASE OF MAGNESITE AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN REGENERATIVE BATHS OF GLASSMAKING FURNACES**

(57) Abstract:

FIELD: refractory materials for regenerative baths of glassmaking furnaces.

SUBSTANCE: proposed refractory material on base of magnesite and zirconium dioxide contains ZrO₂ in the amount of 5 to 35 mass-% and MgO in the amount of 65 to 95 mass-% and othercomponents in the amount of maximum 5 mass-% and SiO₂ in the amount lesser than 1.0 mass-%; during operation of glassmaking furnace, reducing atmosphere is periodically created and maintained.

EFFECT: possibility of keeping regenerator lining intact.

6 cl, 1 tbl

RU 2 2 9 1 1 3 3 C 2

RU 2 2 9 1 1 3 3 C 2

Огнеупорные материалы и продукты в первом приближении можно подразделить на основные и не основные огнеупоры.

К группе основных (обоженных) огнеупоров относятся изделия или продукты на основе магнезита и диоксида циркония (ниже называемые МДЦ-продуктами) и продукты на основе магнезита и циркона (ниже называемые МЦ-продуктами).

МДЦ-продукты обычно изготавливают на основе обоженного магнезита и/или плавленного оксида магния и диоксида циркония (ZrO_2). С минералогической точки зрения подобные продукты состоят из периклаза (MgO) и стабилизированного или не стабилизированного диоксида циркония и обычно содержат отчасти в небольших количествах цирконат кальция, а также в небольших количествах силикатные фазы. При частичной или полной стабилизации диоксида циркония MgO и ZrO_2 в результате происходящих процессов диффузии непосредственно связываются между собой. За счет этого улучшаются высокотемпературные механические свойства огнеупора.

МДЦ-огнеупоры обладают высокой термостойкостью и высокой огнеупорностью, соответственно огнестойкостью. Поэтому подобные огнеупоры широко используются преимущественно во вращающихся трубчатых печах или шахтных печах, в которых обжигают известняк, доломит, магнезит или цемент.

Обычный исходный материал, используемый для получения МЦ-продуктов, содержит обоженный магнезит и/или плавленный оксид магния, а также силикат циркония или циркон ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). При реакции силиката циркония (циркона) с MgO образуются форстерит и стабилизированный диоксид циркония. Обычно в форстерит превращается не все количество MgO . Поэтому с минералогической точки зрения в огнеупоре остаются периклазовые включения или компоненты. МЦ-продукты благодаря их хорошей химической стойкости, прежде всего к воздействию щелочей, солей щелочных металлов, соответственно SO_2/SO_3 , используются в регенераторах (регенеративных камерах) стекловаренных печей.

Рассмотренный выше уровень техники, а также примеры составов МДЦ-/МЦ-продуктов можно найти в справочнике "Taschenbuch feuerfeste Werkstoffe", автором которого является Gerald Routschka (ISBN 3-8027-3146-8).

В настоящем изобретении предлагается применение известных как таковых продуктов или огнеупоров на основе магнезита и диоксида циркония в регенераторе ванной стекловаренной печи, при работе которой по меньшей мере эпизодически или периодически создается и поддерживается восстановительная атмосфера.

Огнеупоры на основе магнезита и диоксида циркония в настоящее время используются, как указано выше и в справочнике Gerald Routschka, в насадках регенераторов ваннных стекловаренных печей, прежде всего в той зоне таких насадок, где происходит конденсация сульфатов щелочных металлов. Температура в этой зоне составляет от 800 до 1100°C.

Для снижения содержания NO_x в отходящих газах ранее предлагалось создавать и поддерживать при работе ванной стекловаренной печи восстановительную атмосферу. За счет этого содержание NO_x в отходящих газах удается снизить в 3-6 раз.

Однако основной недостаток подобного подхода состоит в том, что в потоке проходящих через регенераторы отходящих газов образуются отдельные, обладающие восстановительным действием "струи", которые отрицательно влияют на стойкость магнезитоцирконовых огнеупоров. При этом в материале огнеупора происходит по меньшей мере частичное разложение форстерита (Mg_2SiO_4) до силикатов натрия/магния. Помимо этого происходит превращение и содержащих CaO силикатных фаз. В результате насадка утрачивает требуемую стабильность.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что подобных проблем можно избежать, если вместо известных и рекомендованных для применения в регенераторах ваннных стекловаренных печей МЦ-продуктов использовать огнеупоры на основе магнезита и диоксида циркония (МДЦ).

В этом отношении решающее преимущество перед МЦ-продуктами МДЦ-продуктов

предположительно состоит в значительно меньшем содержании в них силикатов, благодаря чему описанное выше разрушение структуры огнеупора не происходит вовсе или происходит лишь в значительно меньшей степени.

Диоксид циркония обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью к воздействию агрессивных веществ в зоне конденсации щелочей даже при работе ванной стекловаренной печи в восстановительной атмосфере, которая соответственно поступает в регенераторы. Сказанное аналогичным образом справедливо и в том случае, когда восстановительная атмосфера создается в ванной стекловаренной печи лишь временно.

Для предусмотренного изобретением применения огнеупоров (огнеупорных кирпичей для насадок) важными их характеристиками являются теплопроводность (ТП) и удельная теплоемкость (С), соответственно объемная теплоемкость (произведение удельной теплоемкости С на объемную массу R). Помимо этого интерес представляет и отношение теплопроводности к удельной или объемной теплоемкости.

По всем параметрам указанные МДЦ-продукты обладают высокими показателями, т.е.

- высокая теплопроводность обеспечивает требуемую быструю передачу тепла через огнеупор,

- высокая удельная теплоемкость, которая превышает удельную теплоемкость, например, огнеупоров из диоксида циркония примерно на 50%, позволяет аккумулировать большее количество тепла,

- благодаря высокому значению температуропроводности (свыше $1 \text{ м}^2/\text{с}$) обеспечивается эффективное/быстрое выравнивание температуры.

МДЦ-продукты обладают также значительными преимуществами перед магнезитовыми огнеупорами с C_2S в качестве связующего. Под действием присутствующего в отходящих газах SO_3 периклаз и CaO дикальцийфосфатной фазы содержащих D_2S продуктов превращаются в сульфаты, соответственно в сульфиды. Следствием такого взаимодействия также является разрушение структуры огнеупора.

Чем ниже содержание SiO_2 (силикатной фазы), тем выше свойства огнеупора, которыми определяется возможность его применения в указанных выше целях. Поэтому содержание SiO_2 составляет менее 1,0 мас.%, а согласно еще одному варианту - менее 0,5 мас.% (в пересчете на всю массу исходного материала, соответственно на массу всего фасонного изделия).

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения содержание CaO (который может присутствовать, например, в виде цирконата кальция) составляет менее 2 мас.%. Минералогический состав МДЦ-продукта может изменяться в известных пределах

(Routschka, см. выше).

Применяемый согласно изобретению МДЦ-продукт содержит ZrO_2 в количестве от 5 до 35 мас.%, MgO в количестве от 65 до 95 мас.%, а также другие компоненты в количестве максимум 5 мас.%. В соответствии еще с одним вариантом содержание других компонентов в применяемом

согласно изобретению МДЦ-продукте составляет максимум 2 мас.%. Открытая пористость МДЦ-продукта, определяемая согласно стандарту DIN EN 993, часть 1, должна составлять от 11 до 15 об.%, а согласно еще одному варианту - от 12 до 14 об.%. После обжига при температуре выше 1700°C можно получить МДЦ-продукт с объемной

массой от 3,20 до 3,55 $\text{г}/\text{см}^3$, а согласно еще одному варианту - от 3,25 до 3,40 $\text{г}/\text{см}^3$. Объемную массу определяют при этом согласно стандарту DIN EN 993, часть 1.

Прочность обожженного продукта на сжатие при комнатной температуре, определяемая согласно стандарту DIN EN 993, часть 5, составляет от 50 до 150 $\text{Н}/\text{мм}^2$, а согласно еще одному варианту - от 70 до 85 $\text{Н}/\text{мм}^2$.

Теплопроводность применяемого согласно изобретению МДЦ-продукта (определяемая согласно "классу" по методике, описанной, в частности, в Ber. Dtsch. Keram. Ges., 34, 1957, сс.183-189) составляет 3-4 $\text{Вт}/\text{К}\cdot\text{м}$ (при 1000°C).

На крупность зерен исходного материала в принципе не накладывается никаких

ограничений. Согласно одному из вариантов крупность зерен диоксида циркония, который может использоваться, например, в виде бадделеита в качестве технически полученного диоксида циркония (нестабилизованного, частично стабилизированного или полностью стабилизированного), составляет менее 0,5 мм, при этом крупность зерен (примерно) одной половины от всего количества диоксида циркония может составлять, например, менее 0,1 мм, а другой половины - от 0,1 до 0,5 мм.

Согласно еще одному варианту крупность зерен применяемого обожженного магнезита или плавленого оксида магния составляет до 6 мм. При этом на долю зерен крупностью более 1 мм может приходиться от половины до двух третей от всего количества используемого магнезита. В приведенной таблице указаны составы двух образцов с указанием свойств, полученных после обжига.

Огнеупоры подобных составов, полученные при указанных в таблице условиях, успешно прошли полупромышленные испытания, позволяющие смоделировать условия, преобладающие при работе насадки (ванной стекловаренной печи). Огнеупоры испытывали прежде всего в восстановительной атмосфере, и они по результатам таких испытаний превосходят обычные магнезитоцирконовые огнеупоры.

	Образец 1	Образец 2
Магнезит (MgO) с крупностью зерен менее 1 мм	30%	20%
Магнезит (MgO) с крупностью зерен 1-6 мм	50%	50%
ZrO ₂ с крупностью зерен от 0,1 до 0,5 мм	0	15
ZrO ₂ с крупностью зерен менее 0,1 мм	20	15
Плотность огнеупора в необожженном состоянии (г/см ³)	3,32	3,46
Температура обжига (°C)	1750	1750
Объемная масса после обжига (г/см ³)	3,35	3,50
Открытая пористость (%)	12,5	14
Прочность на сжатие при комнатной температуре (Н/мм ²)	55	80

Формула изобретения

1. Применение огнеупора на основе магнезита и диоксида циркония, содержащего ZrO₂ в количестве от 5 до 35 мас.% и MgO в количестве от 65 до 95 мас.%, а также другие компоненты в количестве максимум 5 мас.% и SiO₂ в количестве менее 1,0 мас.%, в регенераторах ванн стекловаренных печей, при работе которых, по меньшей мере, периодически создается и поддерживается восстановительная атмосфера.

2. Применение по п.1, при котором содержание CaO в огнеупоре составляет менее 2,0 мас.%.

3. Применение по п.1, при котором содержание других компонентов в огнеупоре составляет максимум 2 мас.%.

4. Применение по п.1, при котором открытая пористость огнеупора составляет от 11 до 15 об.%.

5. Применение по п.1, при котором объемная масса огнеупора после обжига составляет от 3,20 до 3,60 г/см³.

6. Применение по п.1, при котором прочность огнеупора после обжига на сжатие при комнатной температуре составляет от 50 до 150 Н/мм².