



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 125588

(13) C2

(51) МПК

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2019 04744	(72) Винахідник(и):	Ларсен Йоханнес Рубен (DK), Брунк Фред (DE), Крістенсен Томас Сандал (DK), Томсен Сорен Гайд (DK)
(22) Дата подання заявки:	09.10.2017	(73) Володілець (володільці):	ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С, Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK), Пі-Ді РЕФРАКТОРС ГМБХ, Dr. C. Otto Strasse 222, 44879 Bochum, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	28.04.2022	(74) Представник:	Пахаренко Олександр Володимирович, реєстр. №136
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	РА 2016 00605	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 4513089 A, 23.04.1985 EP 023536 A1, 09.09.1987 EP 1772441 A1, 11.04.2007 US 4975397 A, 04.12.1990 US 5780178 A, 14.07.1998 US 2011220285 A1, 15.09.2011 DE 10200807882 A1, 17.12.2009 UA 95275 C2, 25.07.2011 UA 100893 C2, 11.02.2013
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	07.10.2016		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DK		
(41) Публікація відомостей про заявку:	27.08.2019, Бюл.№ 16		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	27.04.2022, Бюл.№ 17		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2017/075641, 09.10.2017		

(54) ВОГНЕТРИВКЕ ОБЛИЦЮВАННЯ ГАРЯЧОЇ ПОВЕРХНІ КАМЕРИ ЗГОРАННЯ**(57) Реферат:**

Представлений винахід належить до вогнетривкого облицювання в камері згорання, яка працює у відновлювальній атмосфері, при цьому згадане облицювання містить принаймні один або більшу кількість елементів вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію (Zr), які містять одну або більшу кількість частин на основі Zr, при цьому частини на основі Zr містять принаймні 90 мас. %, переважно принаймні 95 мас. %, моноклінного ZrO₂ і/або частково стабілізованого ZrO₂, і/або повністю стабілізованого ZrO₂, при цьому загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO₂ налічує принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, а також до елементів вогнетривкого облицювання на основі Zr і способів виготовлення згаданих елементів вогнетривкого облицювання на основі Zr.

UA 125588 C2

Представлений винахід стосується облицювального матеріалу на основі діоксиду цирконію для газифікаційних установок, зокрема для газифікаційних установок, у яких синтез-газ (сингаз) виробляється у відновлювальній атмосфері, зокрема вогнетривкого матеріалу для застосування в камері згорання ємкості для одержання багатого на водень і монооксид вуглецю сингазу при високих температурах понад 1000 °C і при великих значеннях тиску понад 20 бар.

Сингаз є газовою сумішшю, яка головним чином складається з водню і монооксиду вуглецю. Він може одержуватися з різновиду джерел вуглеводневих палив, наприклад природного газу, нафтозаводського відхідного газу, зрідженого нафтового газу (LPG) або нафти, шляхом реакції з паром, повітрям, чистим киснем і/або діоксидом вуглецю при дуже високих температурах. Сингаз є головною сировиною для одержання більш цінних видів палива і хімікатів, таких як метанол, аміак і синтетичні палива.

По суті, існує два різні шляхи одержання сингазу у промисловому масштабі з використанням високотемпературних реакторів. В некаталітичному процесі субстехіометричну суміш повітря та палива або суміш кисню та палива частково спалюють в циліндричному реакторі при температурах 1000 °C-1700 °C і при великих значеннях тиску до 150 бар. Неочищений сингаз полишає камеру згорання для обробок знизу по ходу технологічної лінії з температурою більше ніж 1000 °C. В каталітичному процесі камера згорання і шар каталізатора, який зрівноважує сингаз, розташовані в одній і тій же циліндричній ємкості. Зазвичай, принаймні один шар, який є проникним для газів і містить матеріали правильної форми або крупношматкові матеріали, відділяє камеру згорання від розташованого знизу шару каталізатора. Це необхідно для уникнення теплового перенапруження верхнього шару каталізатора і для запобігання будь-яким збоям і збуренню шару каталізатора під час роботи. Сама верхня поверхня цієї перегородки, тому, діє як нижнє облицювання камери згорання, у якій превалюють температури до 1700 °C (змішані гази) і великі значення тиску до 150 бар. Температура на виході сингазу з шару каталізатора складає приблизно 850 °C-1100 °C.

Вищезгадані реакторні ємкості високого тиску облицюються всередині багат шаровим вогнетривким облицюванням, яке гарантує те, що температура зовнішньої сталеві оболонки залишається значно нижчою за температуру технологічних газів, які протікають всередину ємкостей. Для внутрішнього шару стінки ("гаряча поверхня") традиційно використовуються вогнетривкі матеріали з вмістом оксиду алюмінію $Al_2O_3 \geq 93$ мас.%. Ці крупнозернисті вогнетривкі керамічні матеріали, які типово мають низький вміст діоксиду кремнію і заліза, є щільними ливарними матеріалами або щільними цеглинами, які встановлюються окремо або в комбінації одна з іншою. Для ємкостей з каталітичним режимом роботи перегородка між зоною згорання і каталітичною зоною традиційно також виготовляється з матеріалу з високим вмістом оксиду алюмінію. При розробці облицювання камери згорання, повинна також братися до уваги циклічна термообробка матеріалу внутрішньої гарячої поверхні, яка, зокрема, відбувається під час зупинки і повторного запуску ємкості.

Внаслідок сильно відновлювальної атмосфери, підвищених температур і великих значень технологічного тиску, які превалюють в камері згорання, заявником було виявлено, що навіть відпалені при надзвичайно високій температурі і хімічно ультрачисті цеглини з оксиду алюмінію ($>99\% Al_2O_3$, також відомі як альфакорундова цегла) проявляють випаровування твердого Al_2O_3 . Більше того, було виявлено, що це випаровування відбувається протягом періоду роботи, хоча матеріал з оксиду алюмінію значно постарів in-situ. Цей корозійний ефект випаровування, який може змінюватися в камері, може вимірюватися безпосередньо як втрата матеріалу або втрата товщини. Наприклад, заявником була визначена загальна втрата матеріалу на облицюванні гарячої поверхні камери згорання, яка перевищує 10 грам/день/м². Механізмом випаровування Al_2O_3 є формування газоподібних субоксидів алюмінію і/або гідроксиду алюмінію. У зв'язку з цим, особливу увагу потрібно приділити залежності випаровування оксиду алюмінію від температури, яке характеризується експоненціальним ростом температури, значення якої перевищує 1200 °C. Тому, в деяких випадках, навіть дуже малі зміни температури величиною, наприклад, ± 5 °C, можуть мати сильний вплив на ступінь випаровування оксиду алюмінію, при застосуванні високих температур.

Як частина потоку сингазу, ці газоподібні алюмінійвмісні продукти мігрують з внутрішнього облицювання камери згорання на розташовані знизу по ходу технологічного процесу технологічні стадії. Тут, під час охолодження, вони конденсуються, що може приводити до забруднення розташованого знизу по ходу технологічного процесу обладнання або до зростання перепаду тиску та до різних значних проблем, які, у свою чергу, можуть спричинити непотрібні обробки і суттєві грошові затрати. Окрім зниження загальної ефективності окремих секцій установки та обладнання, спостерігалось навіть забивання каналів або труб для протікання технологічного газу. Наприклад, при використанні каталітичного процесу,

газоподібний оксид алюмінію твердне в шарі каталізатора, таким чином, створюючи шар кристалічного осаду на формах каталізатора. Це має ефект поступової агломерації форм каталізатора, що блокує проточні канали і приводить до підвищення перепаду тиску в шарі каталізатора, а також до невірної розподілу газу, що часто приводить до передчасної зупинки в роботі для заміни верхнього шару каталізатора.

Внаслідок корозійного зносу, спричинюваного випаровуванням оксиду алюмінію, ризик проходження гарячого технологічного газу крізь вогнетривке облицювання, що, наприклад, може збільшувати ризик потенційного перегріву на сталевій оболонці, що, врешті решт, може вимагати великих і дуже дорогих ремонтів, є особливо високим в камері згорання, де температура є найвищою.

Для вирішення вищезгаданої проблеми, пов'язаної з випаровуванням Al_2O_3 в камері згорання, було представлено кілька пропозицій, які, однак, тільки вказують наближення для розробки окремих нижніх по ходу технологічного процесу способів послаблення негативних впливів, які тут мають місце (наприклад, EP 0625 481 B1, US 2014/0332727, WO 2012/131318, EP 0583 211 A2). Все ще не надано рішення для зниження а priori випаровування Al_2O_3 в камері згорання.

Таким чином, задачею представленого винаходу є подолання вищезгаданих недоліків. Ця задача вирішується ознаками, які містяться в незалежних пунктах формули винаходу. Переважні варіанти виконання винаходу описуються в залежних пунктах формули винаходу.

Тому, аспектом представленого винаходу є надання вогнетривкого облицювання в камері згорання, яка працює при температурах понад $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і значеннях тиску принаймні частково вищих 20 бар переважно у відновлювальній атмосфері, такий як камера згорання для одержання багатих на водень і монооксид вуглецю газів з шаром внутрішнього облицювання, який має покращений опір випаровуванню матеріалу порівняно з вищеописаними вогнетривкими елементами, виготовленими з матеріалів з високим вмістом оксиду алюмінію, навіть за умов циклічної термообробки.

В іншій задачі представленого винаходу надається вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію (Zr) для внутрішнього шару облицювання, завдяки чому товщина шару може регулюватися в інтервалі 100 мкм - 250 мкм, переважно 150 мкм - 160 мкм, для дотримання індивідуальних вимог застосування, а також для взяття до уваги економічних аспектів.

Ці та інші переваги надаються елементом вогнетривкого облицювання на основі Zr, який містить одну або більшу кількість частин на основі Zr, при цьому частини на основі Zr містять принаймні 90 мас. %, переважно принаймні 95 мас. % моноциклічного ZrO_2 і/або частково стабілізованого ZrO_2 , і/або повністю стабілізованого ZrO_2 , при цьому загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 складає принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %

Порівняно з Al_2O_3 , ZrO_2 проявляє відому вищу термодинамічну стійкість до відновлення при температурах понад $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, що може порівнюватися до нижчої спорідненості з випаровуванням (Barin, I.: Thermochemical Data of Pure Substances. Wiley-VCH, 2004. ISBN 3-527-30993-4). Не дивлячись на свою вищу питому вагу, вогнетривкі матеріали на основі діоксиду цирконію мають значно нижчу теплопровідність порівняно з вищезгаданими щільними вогнетривкими матеріалами на основі оксиду алюмінію. Більше того, вогнетривкі матеріали на основі діоксиду цирконію мають найвище відношення об'ємної густини до теплопровідності серед усіх оксидних вогнетривких матеріалів. Це приводить до додаткових суттєвих вигод для спеціальних ділянок застосування, яке описується нижче.

Огляд вогнетривких матеріалів на основі діоксиду цирконію і оксиду алюмінію наданий, наприклад, в роботі "Handbook of Refractory Materials", editors G. Routschka and H. Wuthnow; (ISBN 978-3-8027-3162-4).

ZrO_2 має форму моноклінних (m), чотирикутних (t) і кубічних (c) кристалічних модифікацій. Перетворення з моноклінної модифікації на чотирикутну модифікацію і навпаки відбувається при температурі приблизно $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нагріванні і при температурі приблизно $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при охолодженні. Ця фаза перетворення загально відома як та, що має велику технічну важливість через те, що це впливає на зміну критичного об'єму. Тому, це залежне від температури перетворення повинно індукувати великі напруження і, тому, формування критичних тріщин при змінах температури, наприклад, під час термообробки як частини процесу виготовлення, а також під час пізнішого використання.

Такому формуванню критичних тріщин можна протидіяти визначеним введенням так званих стабілізаторів в кристалічну решітку ZrO_2 , головним чином оксиду кальцію (CaO), оксиду магнію (MgO) і/або оксиду ітрію (Y_2O_3), і оксиду церію (CeO_2). В деяких випадках, також використовується оксид скандію (ScO_3) або оксид ітербію (YbO_3). В залежності від типу і кількості цих використовуваних стабілізаторів робиться дуже грубе допоміжне ділення на

частково і повністю стабілізований ZrO_2 , яке, однак, зовсім мало говорить про спеціальну мінералогічну композицію вогнетривкого матеріалу на основі діоксиду цирконію. Сировинні матеріали на основі гранульного діоксиду цирконію, використовувані для жаростійких застосувань, не мають однорідної мікроструктури. Навіть в зернині повністю стабілізованого діоксиду цирконію можна знайти осади чотирикутного і моноклінного діоксиду цирконію, який також повинен братися до уваги при створенні композиції і виготовлення матеріалу для спеціального застосування і використання. Окрім того, більш або менш помітна зміна мінералогічної композиції використовуваного сировинного матеріалу на основі діоксиду цирконію може мати місце під час термообробки в залежності від головним чином складу і параметрів самої термообробки. Це повинно також розглядатися при формуванні композиції і виготовленні матеріалу.

На противагу до t -фази, так звана t' -фаза формується бездифузійним перетворенням з кубічної фази шляхом швидкого гартування і вважається нездатною до перетворення. Цілком відмінна морфологія t' -фази характеризується надзвичайно малим розміром доменів.

Добре відомо, що навіть мала кількість домішок, наприклад таких як діоксид кремнію або оксид алюмінію, може приводити до чітко вимірюваного зменшення сумарного вмісту чотирикутної (t) і кубічної (c) фази у використовуваному сировинному матеріалі на основі діоксиду цирконію внаслідок відпалювання при підвищених температурах (е. г. Ananthapadmanabhan, P. V. et al.; Journal of Material Science Vol. 24, 1989, 4432-4436).

Тому, може бути необхідним, щоб сумарний вміст чотирикутної і кубічної фази сировинного матеріалу на основі діоксиду цирконію був досить високим для гарантії того, щоб загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 в кінцевому продукті налічував принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %.

Вимірний загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 з використанням дифракційного аналізу Рітфелда рентгенівських променів надає чітку відмітну характеристику вогнетривких матеріалів на основі діоксиду цирконію. Загальний вміст чотирикутного і кубічного діоксиду цирконію прирівнюється до ступеня стабілізації.

З огляду на вищевказану інформацію, термообробка елементів вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію особливо великого об'єму з частинами на основі Zr з товщиною до 250 мм, що не повинна приводити до ушкоджень або під час виготовлення або/і під час пізнішого застосування, оцінюється як виклик. Подібні судження застосовуються до варіантів виконання, які мають дуже малу товщину, наприклад менше ніж 10 мм.

Заявник виявив, що елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr згідно з винаходом дозволяє виготовлення і використання частин на основі Zr у дуже тонких, а також товстих варіантах виконання (наприклад, покритих та цільних цеглин/формованих вогнетривких виробів), які мають високу стійкість до температурних змін, зокрема при проходженні крізь діапазон критичних температур від приблизно 800 °C до 1150 °C. Ступінь стабілізації ZrO_2 (мінімум 20 мас. %) ефективно запобігає поширенню можливих локальних пошкоджень, які, зокрема, спричиняються термічно індукованими механічними напруженнями, навіть у варіантах виконання з великим об'ємом.

Дуже тонкі або тонкі частини на основі Zr можуть мати форму покриття на формованому вогнетривкому елементі, такому як цеглина з високим вмістом оксиду алюмінію, або на литому щільному вогнетривкому елементі на основі оксиду алюмінію. В інших варіантах виконання частини на основі Zr можуть бути товстими, у випадку чого елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr може складатися тільки з частини на основі Zr, коли сама частина на основі Zr є формованим елементом вогнетривкого облицювання на основі Zr.

Добре відомо, що SiO_2 може переважно використовуватися як добавка для спікання для виготовлення щільних матеріалів на основі діоксиду цирконію. Для цього, однак, заявником було виявлено, що діоксид кремнію як складова зв'язувальної фази має набагато вищу хімічну корозійну сприйнятливість у відновлювальних атмосферах при температурах понад 1000 °C, наприклад порівняно з оксидом алюмінію. Тому, для уникнення небажаного формування летких кремнійвмісних сполук, які можуть приводити до забруднення розташованого знизу в технологічній лінії обладнання (тобто, бойлери, які працюють на відхідному теплі) або для послаблення мікроструктури елемента і, врешті решт, до руйнування, вміст діоксиду кремнію частин на основі Zr може бути нижчим за 2,0 мас. %, зокрема нижче за 1,5 мас. %, переважно нижче за 0,5 мас. %.

Згідно з деякими переважними варіантами виконання винаходу частини на основі Zr елемента вогнетривкого облицювання можуть містити максимум 6 мас. % Al_2O_3 , переважно максимум 3,5 мас. % Al_2O_3 , зокрема 2,5 мас. % Al_2O_3 . Al_2O_3 може бути присутнім для збільшення переважним чином вмісту чотирикутного ZrO_2 . Якщо тріщина розвивається внаслідок високого

статичного навантаження, то висока концентрація напруження на кінці тріщини може спричиняти перетворення з метастабільного чотирикутного ZrO_2 на моноклінний, що зв'язано із збільшенням об'єму, що, у свою чергу, може призвести до поширення тріщини.

У неочікуваний спосіб цей матеріал успішний у досліді на практичне застосування за умов сильної відновлювальної атмосфери, підвищених температур і високих значеннях тиску. Помітне випаровування Al_2O_3 не помічалось. Однак, якщо вміст Al_2O_3 є високим, зокрема понад 10 мас. %, то вогнетривкий елемент може втрачати принаймні міцність, що, у свою чергу, може приводити до передчасного зношення.

Згідно з іншими варіантами виконання винаходу товщина частин на основі Zr елемента вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію складає 100 мкм - 250 мкм, переважно 150 мкм - 160 мкм.

Відносно тонкі частини на основі Zr, зокрема з товщиною 100 мкм - 1000 мкм, не є незалежними, але можуть, все ще використовуватися, наприклад, в спеціальних пристроях, де зниження випаровування Al_2O_3 є головною задачею. Тому, аспектом представленого винаходу є надання елемента вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію з частинами на основі Zr як покриття, яке зв'язується термообробкою при температурах понад 1200 °C з вогнетривким матеріалом на основі Al_2O_3 .

У способі виготовлення такого покритого елемента вогнетривкого облицювання на основі Zr:
 - надають формований вогнетривкий матеріал на основі Al_2O_3 , необов'язково з відповідним чищенням поверхні, яка покривається, наприклад, видаленням пилу,
 - наносять порошкову дисперсію у формі попередньо обробленої текучої субстанції-носія на принаймні одну поверхню матеріалу, при цьому
 - сушать перед термообробкою при температурі приблизно 1200 °C.

Вогнетривкий матеріал на основі Al_2O_3 , який є вогнетривким матеріалом на основі оксиду алюмінію, містить принаймні 40 мас. %, переважно принаймні 85 мас. % Al_2O_3 .

Порошкова дисперсія переважно має консистенцію, подібну до малярських фарб (в'язкість приблизно 2000-6000 мПа·с) і може наноситися традиційними технологіями, вибраними серед розпилення, фарбування, занурення і лиття. Покриття може наноситися кілька раз, в результаті чого нанесення нового шару може виконуватися як на сухе покриття так і на вже термооброблене покриття.

Порошкові дисперсії для покриття відомі з попереднього рівня техніки, де згадані дисперсії містять одну або більшу кількість вогнетривких порошкових субстанцій в попередньо обробленій рідині-носії (порівняти, наприклад, документ EP 1506145 B1).

Для одержання покритого елемента вогнетривкого облицювання на основі Zr, де частини на основі Zr є покриттям згідно з винаходом, дисперсія містить порошок або порошкову суміш на основі ZrO_2 , до якої необов'язково домішаний порошковий Al_2O_3 , завдяки чому мінералогічна композиція інгредієнтів, які містять ZrO_2 , обраховується таким чином, щоб мінералогічна композиція покриття згідно з винаходом отримувалася після термообробки при температурі понад 1200 °C при тиску, близькому до атмосферного тиску, під час виробництва. Переважно використовується порошковий ZrO_2 , вже більше або менше стабілізований. У зв'язку з цим, стабілізуючими матеріалами є, зокрема, загальновідомі оксиди, такі як CaO, MgO, SeO_2 , Y_2O_3 або їх суміші.

Диспергований порошок або порошкова суміш має середній розмір частинок в інтервалі приблизно 2,5 мкм - 50 мкм, зокрема в інтервалі 5 мкм - 25 мкм. Розмір частинок має вплив на формування шару покриття, тобто, більший розмір частинок означає товщий шар покриття, а менший розмір частинок приводить до більшої міцності. Відповідним чином, середній розмір частинок більший за 7,5 мкм для досягання формування цільового товстого покриття.

Розмір частинок може розпізнаватися у сформованому покритті, завдяки чому середній розмір частинок одержаного покриття знаходиться в подібному інтервалі що й в первинній порошковій суміші з розміром частинок приблизно 2,5 мкм - 50 мкм, зокрема в інтервалі 5 мкм - 25 мкм.

Формується порошок або порошкова суміш у такій кількості, що після термообробки мінералогічна композиція характеризується тим, що частини на основі Zr містять принаймні 90 мас. %, переважно принаймні 95 мас. % моноклінного ZrO_2 і/або частково стабілізованого ZrO_2 , і/або повністю стабілізованого ZrO_2 , завдяки чому загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 складає принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, вміст SiO_2 складає менше 2,0 мас. %, зокрема менше 1,5 мас. %, переважно менше 0,5 мас. %.

На подив, заявником було виявлено, що покриття покритого елемента вогнетривкого облицювання на основі Zr (тонкошаровий вогнетривкий елемент) згідно з винаходом зв'язується з вогнетривкою основою на основі оксиду алюмінію, навіть після повторної циклічної

термообробки. Більше того, його мінералогічна композиція гарантує, що можна одержувати шари покриття без мікротріщин, які можуть отримуватися на великій площі з товщиною принаймні 100 мкм, переважно більше ніж 150 мкм, зокрема на поверхнях, виконаних з вогнетривких елементів на основі оксиду алюмінію, як попередньо описано. Бажані товщини покриття можуть становити 100 мкм - 800 мкм, зокрема 150 мкм - 500 мкм.

Тобто, мінералогічна композиція покриття на основі Zr на вогнетривкій основі на основі оксиду алюмінію дозволяє елементу вогнетривкого облицювання на основі Zr, який може бути ідеальним для застосування, наприклад, в камерах згорання, працювати при температурах понад 1000 °C і значеннях тиску, принаймні частково вищих за 20 бар, переважно у відновлювальній атмосфері, такий як камера згорання для одержання багатих на водень і монооксид вуглецю газів. Покриті елементи вогнетривкого облицювання на основі Zr можуть надавати внутрішній шар облицювання, який має кращу стійкість до випаровування матеріалу порівняно з відомими вогнетривкими елементами, виготовленими з матеріалів з високим вмістом оксиду алюмінію навіть при циклічній термообробці.

В деяких особливо вигідних варіантах виконання цього винаходу вищезгаданий покритий елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr (тонкошаровий вогнетривкий елемент на основі діоксиду цирконію) згідно з винаходом формується під час застосування "in situ". Спалювання при високій температурі і, зокрема, під високим тиском та за умов відновлювальної атмосфери, присутній in situ, забезпечує сильніше ущільнення, що забезпечує кращу адгезію і меншу пористість, що, у свою чергу, приводить до додатково покращеної захисної функції від випаровування Al_2O_3 основи на основі оксиду алюмінію. Формування "in situ" тонкошарового елемента може бути особливо вигідним в існуючих ємкостях, оскільки це забезпечує просте і економічно вигідне встановлення захисного облицювання у формі покриття на вже існуючому вогнетривкому облицюванні на основі оксиду алюмінію камери згорання. Існуюче вогнетривке облицювання на основі оксиду алюмінію може мати форму формованого вогнетривкого елемента або форму моноклінного вогнетривкого елемента, такого як щільний виливок.

Під час формування in situ вищезгаданий тонкошаровий вогнетривкий елемент на основі діоксиду цирконію, тобто елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr з частиною на основі Zr у формі покриття, здійснюють твердненням шляхом поєднання високої температури та тиску і відновлювальної атмосфери.

В спеціальному варіанті виконання формування покриття відбувається в багатоетапному процесі situ.

В багатоетапному процесі in situ застосовують бажаний порошок або порошкову суміш для формування покриття "in situ", де, після нагрівання елемента вогнетривкого облицювання на основі Zr на першому етапі нагрівання до температури в інтервалі 100-500 °C або принаймні 200-300 °C при підвищеному тиску 1-20 бар або принаймні 5-10 бар, формують приєднане покриття, яке принаймні стійке, наприклад, до води перед введенням хімічно активного технологічного газу, який може містити пару, або у якому формується пара. Температура в інтервалі 100-500 °C або принаймні 200-300 °C при підвищеному тиску 1-20 бар або принаймні 5-10 бар перевищує температуру конденсації води в інертній атмосфері (наприклад, азоту), означаючи, що вода відсутня або присутня в дуже малих кількостях/по суті відсутня або одержується під час першого етапу нагрівання.

Стійкість до води є вигідною, оскільки хімічно активний технологічний газ, доданий після першого етапу нагрівання, може бути сингазом, який містить водень і монооксид вуглецю, або вуглеводневмісним газом, але й також вуглеводневмісним газом, який містить пару, у випадку чого приєднання покриття є особливо важливим для уникнення принаймні часткового його вимивання.

На другому етапі нагрівання покритий елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr, переважно поступово нагрівають до перевищення мінімуму 1000 °C і переважно в інтервалі 1100-1300 °C у відновлювальному хімічно активному технологічному газі, який містить водень і монооксид вуглецю, та при значеннях підвищеного тиску принаймні 10 бар і переважно при 20 барах або вище, таким чином отримуючи зв'язане покриття (міцно з'єднане покриття).

Нагрівання покриття елемента вогнетривкого облицювання на основі Zr, приєданого "in-situ", до температури 1100-1300 °C у відновлювальній атмосфері при підвищеному тиску буде формувати поверхневий шар діоксиду цирконію, який зв'язується з вогнетривким матеріалом на основі Al_2O_3 існуючого облицювання. Внаслідок підвищеного тиску на другому етапі нагрівання одержане зв'язане і спечене покриття містить принаймні 90 мас. %, переважно принаймні 95 мас. % моноклінного ZrO_2 і/або частково стабілізованого ZrO_2 і/або повністю стабілізованого ZrO_2 , завдяки чому загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 складає принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. % навіть у випадку температур, нижче 1200 °C.

Поступово підвищення температури може здійснюватися завдяки кривій нагрівання, яка є неперервно зростаючою або східчастою, або це може бути поєднанням неперервного зростання і східчастого зростання. Перший і другий етап нагрівання можуть виконуватися як два гарно визначені етапи або можуть виконуватися як безпосередньо продовження один іншого.

Типи сировинного матеріалу, який використовується для одержання вогнетривких елементів на основі діоксиду цирконію великого об'єму з товщиною до 250 мм, таких як цеглини, можуть бути такими як і для покритих матеріалів. Єдиною відмінністю може просто бути значно більший розподіл частинок за розміром, завдяки чому діоксид цирконію використовується з розміром частинок до 4 мм.

Дозована композиція використовуваних сировинних матеріалів обраховується таким чином, що мінералогічна композиція формованого вогнетривкого елемента згідно з винаходом одержується після термообробки. Наприклад, сумарний вміст чотирикутної і кубічної фази сировинного матеріалу на основі діоксиду цирконію повинен бути досить високим для гарантії того, щоб загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 в кінцевому продукті нараховував принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, оскільки навіть мала кількість домішок, наприклад, таких як діоксид кремнію або оксид алюмінію, може привести до чітко визначуваного зниження сумарного вмісту чотирикутної (t) і кубічної (c) фази у використовуваному сировинному матеріалі на основі діоксиду цирконію внаслідок відпалювання при підвищених температурах.

На відміну до покритих елементів вогнетривкого облицювання на основі Zr ущільнення крихкої суміші майже виключно відбувається під час формування, у якому визначається форма вогнетривкого елемента, а не під час термообробки. Для формування, можуть використовуватися різні добре відомі способи в залежності, зокрема, від кількості деталей, які виготовляються, і складності бажаної геометричної форми ("Handbook of Refractory Materials", op. cit.). Переважними способами формування для товстих вогнетривких елементів, таких як товщиною 20 мм - 250 мм, є застосування гідравлічних пресів або ручне ущільнення або лиття. Розмір частинок дозованої суміші становить 0-4 мм, переважно 0-2,5 мм. Розподіл за розміром частинок дозованої суміші в принципі не піддається жодним обмеженням, припускаючи, що можливе формування дози. Завдяки більшому розміру частинок формовані вогнетривкі елементи на основі діоксиду цирконію відпалюються при температурах понад 1400 °C, переважно понад 1600 °C, таких як 1400-1800 °C, для досягання достатньої міцності. Згідно з одним варіантом виконання холодна міцність відпалених елементів, визначена у відповідності зі стандартом EN 993-5, перевищує 30 МПа, переважно 50 МПа - 200 МПа. Може досягатися об'ємна густина 3,80 г/см³-5,40 г/см³, переважно 4,00 г/см³-4,80 г/см³. У цьому випадку, об'ємна густина визначається у відповідності зі стандартом EN 993-1.

Завдяки нижчій теплопровідності, відповідно, кращим теплоізоляційним властивостям порівняно з щільними вогнетривкими елементами на основі оксиду алюмінію, елементи вогнетривкого облицювання на основі Zr з товстою частиною на основі Zr, як, наприклад, де елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr є формованим вогнетривким елементом згідно з представленим винаходом, можуть вигідно використовуватися в пристроях, де теплопередача є додатковим важливим параметром.

Наприклад, на ділянці оглядового отвору ємкостей, в яких виконується некаталітичний процес, температура на зовнішній металічній оболонці камери згорання може сягати критичного значення для матеріалу при облицюванні гарячої поверхні щільними вогнетривкими елементами на основі оксиду алюмінію. Для уникнення передчасної зупинки в роботі, повинно бути абсолютно необхідним зовнішнє примусове охолодження. При встановленні елемента вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію замість вогнетривких елементів на основі оксиду алюмінію, зовнішня температура може знижуватися із збільшенням товщини шару діоксиду цирконію.

Наприклад в ємкостях, де виконують каталітичний процес парового риформінгу, навіть під донним облицюванням камери згорання було виявлено, що випаровування оксиду алюмінію відбувається з каталізатора у найвищій частині шару каталізатора, коли каталізатор головним чином базується на несучому матеріалі на основі оксиду алюмінію. Випаровування оксиду алюмінію може знижуватися шляхом встановленням адекватних товстих елементів вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію на дні камери згорання для кращої теплоізоляції. Як описано вище, дуже мале зниження температури може мати сильний вплив на ступінь випаровування, що може також приводити до подовження тривалості використання каталізатора.

Окрім кращої стійкості до випаровування матеріалу і вигідних кращих теплоізоляційних властивостей порівняно з вогнетривкими елементами на основі оксиду алюмінію, формовані

елементи вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію згідно з представленим винаходом надають іншу вигідну ознаку при встановленні на дні камери згорання ємкості, в якій відбувається каталітичний процес. Завдяки їх більшій об'ємній густині вони менш схильні до переміщення і видалення динамічним потоком газу в камері згорання ніж щільні вогнетривкі елементи на основі оксиду алюмінію з тією ж самою товщиною шару.

Таким чином, представлений винахід надає багатоцільовий елемент вогнетривкого облицювання на основі Zr, який може мати форму покритого вогнетривкого елемента на основі Zr і/або у формі формованого елемента вогнетривкого облицювання на основі Zr. Різні варіанти виконання надають безпрецедентні можливості для рішень для розробки облицювань, наприклад, в камерах згорання, де різні вигідні ознаки покритих і формованих елементів вогнетривкого облицювання на основі Zr можуть застосовуватися для досягання високооптимізованого і спеціалізованого внутрішнього облицювання, беручи до уваги відновлювальну атмосферу, підвищені температури і високі значення технологічного тиску, які превалюють в камері згорання під час роботи.

Представлений винахід також відноситься до вогнетривкого облицювання в камері згорання, яка працює у відновлювальній атмосфері і містить один або більшу кількість описаних тут елементів вогнетривкого облицювання на основі Zr.

Приклади і фігури

Об'єкт винаходу описується детальніше на супровідних кресленнях і наступних прикладах, таким чином, без обмеження себе. Приклади і фігури не повинні бути обмежувальними для винаходу.

Приклад 1

Фігура 1 показує зображення структур поперечного перерізу елемента вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію в електронному мікроскопі у формі покриття на вогнетривкому матеріалі на основі Al_2O_3 згідно з винаходом (збільшено у 89 разів). Дрібнозернисте покриття без тріщин має товщину приблизно 250 мкм - 300 мкм і міцно зв'язане з крупнозернистим покриттям на основі оксиду алюмінію.

Попередньо оброблена порошкова дисперсія, яка має консистенцію, подібну до малярських фарб, застосовувалась у шарі товщиною приблизно 500 мкм шляхом напилення на необроблену поверхню (приблизно 230 мм × 114 мм) вогнетривкої цеглини на основі оксиду алюмінію (вміст Al_2O_3 приблизно 99,6 мас. %). Середній розмір частинок використаного сплавленого порошку з частково стабілізованого ZrO_2 складав 11,75 мкм (лазерна дифракція), а вміст твердих частинок в порошковій дисперсії складав 68 мас. %. Покриття і висушену цеглину термічно обробляли при температурі, значно вищій 1200 °C. Внаслідок сушіння і, зокрема, термообробки, покриття ущільнювалось до загальної товщини приблизно 250 мкм, що, у свою чергу, вигідно супроводжується досяганням дуже високої міцності, чудовим з'єднанням покриття з основою на основі оксиду алюмінію.

Визначене дифракцією рентгенівських променів на порошку покриття без мікротріщин мало загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO_2 46 мас. %, виміряний вміст діоксиду кремнію становив 0,20 мас. % і вміст оксиду алюмінію становив 3,30 мас. %.

Для подальших дослідів, покриті зразки з розмірами приблизно 65 мм × 45 мм × 20 мм бралися із зразка гарячої поверхні, який мав розміри 65 мм × 45 мм. Зразок нагрівали до температури приблизно 950 °C і потім гартували у холодній воді. Навіть після чотирьох подальших циклів швидких температурних змін (нагрівання і гартування водою), не було виявлено формування мікротріщин. Другий зразок нагрівали п'ять раз циклічною термообробкою в температурному інтервалі від кімнатної температури до приблизно 1400 °C. Швидкості нагрівання і охолодження складали приблизно 100 °C/год., як описано вище без помітних змін. Не спостерігалось від'єднання покриття після повторних циклів температурних змін, тобто, було виявлено, що покриття зв'язувалося з основою.

Приклади 2 і 3

Під час виготовлення формованих елементів вогнетривкого облицювання на основі Zr з двох різних приготованих дозованих композицій формували цеглини, які мали товщину приблизно 100 мм і масу приблизно 10-15 кг, завдяки чому використовували процедуру співвісного пресування (тиск стискання приблизно 80 МПа). Після належного сушіння, цеглу потім відпалювали при температурі 1720 °C. Дозовану композицію сировинного матеріалу прикладу № 2 регулювали для досягання загального вмісту чотирикутного і кубічного ZrO_2 після відпалювання приблизно 90 мас. %, завдяки чому сплавлений повністю стабілізований ZrO_2 використовували як сировинний матеріал. Відповідно, композицію Прикладу № 3 обраховували для досягання загального вмісту чотирикутного і кубічного ZrO_2 після відпалювання менше 20 мас. % шляхом використання суміші моноклінного і частково стабілізованого сплавленого ZrO_2 .

Розмір частинок, використовуваний в Прикладах № 2 і 3, складав 0-2,5 мм, завдяки чому розмір зерен менше ніж 63 мкм складав приблизно. 25 мас. %.

Після відпалювання, властивості цеглини Прикладу № 2 були наступними: об'ємна густина 4,60 г/см³, холодна міцність 70 МПа, вміст SiO₂ 0,10 мас. %, вміст Al₂O₃ 0,31 мас. % і 87 мас. % загального вмісту чотирикутного і кубічного ZrO₂; не виявляли формування мікротріщин. Зразок цеглини також нагрівали п'ять раз шляхом циклічної термообробки в температурному інтервалі від кімнатної температури до приблизно 1400 °C без формування виявлюваних мікротріщин. Швидкості нагрівання і охолодження становили приблизно 100 °C/год.

Цегла Прикладу № 3 проявляла сильне розтріскування вже після виготовлення-відпалювання. Вимірний загальний вміст чотирикутного і кубічного ZrO₂ складав 17 мас. % (вміст SiO₂ 0,40 мас. %, вміст Al₂O₃ 0,20 мас. %).

Покращені робочі характеристики елементів вогнетривкого облицювання на основі діоксиду цирконію згідно з представленим винаходом як у вигляді покриття так і у вигляді цеглини (формована вогнетривка цеглина), успішно демонструвалися в камері згорання ємкості для промислового одержання сингазу з використанням каталітичного процесу. Під час демонстрації матеріал повторно піддавали циклічній термообробці. Продемонстровані матеріали на основі діоксиду цирконію самі показали себе кращими за традиційну цеглу на основі оксиду алюмінію. Було виявлено до 85 % зниження випаровування матеріалу і матеріал зберігав свою структурну цілісність і стабільність після роботи.

Фіг. 2a і 2b показують камеру згорання в газифікаційному реакторі, яка може формувати цільну частину секції одержання синтез-газу установок для одержання хімікатів, таких як метанол, аміак і синтетичні палива. Сировина вводиться у верхній частині газифікаційного блока крізь трубопровід (1) і перетворюється на H₂ і CO в камері згорання (b) завдяки пальнику (a) з введенням повітря або кисню крізь трубопровід (2). Синтез-газ полишає риформінг-установку крізь випускний канал (3). Камера згорання (b) оточується облицюванням, яке містить стінні плити (c) і перегородку (d) і/або роздільний шар (d) для розташованих знизу по ходу технологічного процесу секцій. На Фіг. 2b перегородка для нижньої по ходу технологічного процесу секції має форму проникного шару вогнетривкого фіксувального матеріалу (d), розташованого на верхній частині фіксованого шару пелетів каталізатора (e), які відокремлюють камеру згорання від розташованого знизу шару каталізатора. Найвища поверхня перегородки (d) діє як донне облицювання камери згорання. Пальник (a) може бути універсальним пальником, використовуваним для підігріву води для душа, але часто використовуються більш складні пальники, які мають високі ступені завихорення. Такі пальники генерують високі швидкості потоку, які можуть бути досить високими для переміщення пелетів каталізатора. Таке переміщення приводить до розмелювання каталізатора, що приводить до руйнування пелетів каталізатора і забруднення шару одержаним пилом. Тому, для запобігання цьому, верхня частина шару покривається шаром великих шматків вогнетривкого фіксувального матеріалу, типово виготовленого з матеріалу з високим вмістом оксиду алюмінію, або вогнетривкого матеріалом для пресування гідравлічними пресами або ливарного вогнетривкого матеріалу. Ці матеріали набагато більші за пелети каталізатора і не пошкоджуються переміщенням газу.

Фіг. 3a і 3b показують варіанти виконання вогнетривких елементів 4 на основі Zr згідно з представленим винаходом. На фіг. 3a вогнетривкий елемент на основі Zr складається тільки з єдиної частини на основі Zr. Тобто, вогнетривкий елемент на основі Zr є формованим вогнетривким елементом у формі цільної цеглини. На Фіг. 3b вогнетривкий елемент на основі Zr містить частину 5 на основі Zr у формі покриття на формованому вогнетривкому елементі 7, такому як вогнетривкий елемент на основі оксиду алюмінію. Вогнетривке облицювання згідно з представленим винаходом може містити цільну цеглу (формовані вогнетривкі елементи), як показано на Фіг. 3a, і/або покриту цеглу, як показано на Фіг. 3b.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі гранульного стабілізованого сплавленого діоксиду цирконію, який має низький вміст діоксиду кремнію, для внутрішнього облицювання камери згорання в ємкості, яка виконана з можливістю одержання сингазу, який містить H₂ і CO, за відновлювальних умов, при цьому згаданий матеріал складається по суті з кристалічного діоксиду цирконію, при цьому відпалений вогнетривкий матеріал містить загалом принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, чотирикутного і кубічного ZrO₂, визначених аналізом дифракції рентгенівських променів на порошку, і при цьому вміст Al₂O₃ становить 0,05-6 мас. %, переважно 0,2-3,5 мас. %, і при цьому вміст SiO₂ зв'язувальної фази матеріалу становить менше ніж 1,5 мас. %, переважно менше 0,5 мас. %.

2. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за п. 1, який **відрізняється** тим, що він стабілізований Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 або їх сумішами.
3. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що є шаром покриття на вогнетривкому матеріалі на основі Al_2O_3 .
- 5 4. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за п. 3, який **відрізняється** тим, що шар покриття має товщину принаймні 100 мкм, таку як 100-800 мкм, переважно більше ніж 150 мкм, таку як 150-500 мкм.
5. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за п. 3 або п. 4, який **відрізняється** тим, що середній розмір частинок сировинного матеріалу складає 2,5-50
- 10 мкм, такий як 5-25 мкм.
6. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за п. 1 і п. 2, який **відрізняється** тим, що має форму цеглини.
7. Формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за п. 6, який **відрізняється** тим, що цеглина має об'ємну густину 3,80-5,40 г/см³, таку як 4,00 і 4,80 г/см³.
- 15 8. Застосування формованого і відпаленого вогнетривкого матеріалу на основі діоксиду цирконію за будь-яким із пп. 1-7 для встановлення принаймні частини внутрішнього вогнетривкого облицювання камери згорання ємкості для одержання сингазу, багатого на H_2 і CO , за умов відновлювальної атмосфери і при температурах понад 1000 °C і значеннях тиску понад 20 бар, при цьому температура на виході ємкості становить менше ніж 1100 °C.
- 20 9. Камера згорання, яка виконана з можливістю роботи за умов відновлювальної атмосфери і містить вогнетривке облицювання, яке містить формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію за будь-яким із пп. 1-7.
10. Камера згорання, яка виконана з можливістю роботи за умов відновлювальної атмосфери, за п. 9, яка **відрізняється** тим, що формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі
- 25 діоксиду цирконію має товщину 100 мкм-250 мм, таку як 150 мкм-160 мм.
11. Камера згорання, яка виконана з можливістю роботи за умов відновлювальної атмосфери, за п. 9 або п. 10, яка **відрізняється** тим, що формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію формує принаймні частину вогнетривкого облицювання камери згорання, яке включає принаймні частину облицювання стінки з внутрішньою гарячою
- 30 поверхнею і/або перегородку для розташованої знизу по ходу технологічного процесу секції.
12. Спосіб виготовлення формованого і відпаленого вогнетривкого матеріалу на основі діоксиду цирконію, у якому:
формують суміш на основі гранульного стабілізованого сплавленого сировинного матеріалу на основі діоксиду цирконію з низьким вмістом діоксиду кремнію з одержанням формованого
- 35 матеріалу;
відпалюють при температурі 1400-1800 °C, такий як понад 1400 °C і понад 1600 °C, таким чином отримують формований і відпалений вогнетривкий матеріал на основі діоксиду цирконію, який містить принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, чотирикутного і кубічного ZrO_2 , визначених аналізом дифракції рентгенівських променів на порошку, і при цьому
- 40 вміст Al_2O_3 становить 0,05-6 мас. %, переважно 0,2-3,5 мас. %, а вміст SiO_2 зв'язувальної фази матеріалу становить менше ніж 1,5 мас. %, переважно менше 0,5 мас. %.
13. Спосіб виготовлення формованого і відпаленого вогнетривкого матеріалу на основі діоксиду цирконію у формі шару покриття на вогнетривкому матеріалі на основі оксиду алюмінію, у якому:
- 45 а) надають формований вогнетривкий елемент з вогнетривкого матеріалу на основі Al_2O_3 , необов'язково з відповідним чищенням поверхні, яка покривається,
б) наносять порошкову дисперсію, яка містить гранульний стабілізований сплавлений порошок ZrO_2 у формі попередньо обробленої текучої субстанції-носія, на принаймні одну поверхню формованого вогнетривкого матеріалу на основі Al_2O_3 , і
- 50 с) сушать нанесену порошкову дисперсію перед термообробкою при температурі 1200-1800 °C, такий як понад 1200 °C, таким чином одержуючи зв'язане покриття, яке містить загалом принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, чотирикутного і кубічного ZrO_2 , визначених аналізом дифракції рентгенівських променів на порошку, і при цьому вміст Al_2O_3
- 55 становить 0,05-6 мас. %, переважно 0,2-3,5 мас. %, а вміст SiO_2 зв'язувальної фази матеріалу становить менше ніж 1,5 мас. %, переважно менше 0,5 мас. %.
14. Спосіб виготовлення формованого і відпаленого вогнетривкого матеріалу на основі діоксиду цирконію за п. 13, який **відрізняється** тим, що порошкову дисперсію наносять технологіями, до яких входять напilenня, фарбування, занурення і лиття.
15. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що порошкова дисперсія має в'язкість 2000-6000
- 60 МПа·с.

16. Спосіб за будь-яким із пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що порошкова дисперсія, яка містить стабілізований сплавлений порошок ZrO_2 , має середній розмір частинок в інтервалі приблизно 2,5-50 мкм, зокрема в інтервалі 5-25 мкм.

5 17. Спосіб за будь-яким із пп. 13-16, який **відрізняється** тим, що порошкову дисперсію наносять один або більшу кількість разів, що надає зв'язане покриття, яке має товщину принаймні 100 мкм, таку як 100-800 мкм, переважно більше ніж 150 мкм, таку як 150-500 мкм.

10 18. Спосіб формування *in situ* формованого і відпаленого вогнетривкого матеріалу на основі діоксиду цирконію у формі шару покриття, утримуваного принаймні одним основним вогнетривким матеріалом, при цьому відпалений вогнетривкий матеріал містить загалом принаймні 20 мас. %, переважно більше ніж 35 мас. %, чотирикутного і кубічного ZrO_2 , визначених аналізом дифракції рентгенівських променів на порошок, і при цьому вміст Al_2O_3 становить 0,05-6 мас. %, переважно 0,2-3,5 мас. %, а вміст SiO_2 зв'язувальної фази матеріалу становить менше ніж 1,5 мас. %, переважно менше 0,5 мас. %, у якому:

15 наносять один або більшу кількість шарів порошкової дисперсії або дисперсії порошкової суміші, яка містить порошок або порошок суміш на основі стабілізованого сплавленого ZrO_2 , необов'язково підмішаний порошковий Al_2O_3 , при цьому мінералогічну композицію порошку або порошкової суміші на основі ZrO_2 обраховують таким чином, що мінералогічну композицію зв'язаного покриття одержують після термообробки,

20 на першому етапі нагрівання нагрівають до першої температури при першому тиску, таким чином формуючи приєднане покриття, і на другому етапі нагрівання нагрівають до температури понад 1000 °C, такої як 1100-1300 °C і понад 1100 °C, при другому тиску, таким чином одержуючи шар зв'язаного покриття.

25 19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що вміст SiO_2 у зв'язувальній фазі шару покриття складає менше 2,0 мас. %, зокрема менше ніж 1,5 мас. %, переважно менше 0,5 мас. %, та/або де покриття містить 0,05-6 мас. % Al_2O_3 , переважно 0,2-3,5 мас. % Al_2O_3 .

20. Спосіб за п. 18 або п. 19, який **відрізняється** тим, що принаймні один основний вогнетривкий матеріал містить оксиди алюмінію і/або керамічні матеріали на основі оксиду алюмінію.

30 21. Спосіб за будь-яким із пп. 18-20, який **відрізняється** тим, що перша температура становить принаймні 200-300 °C, зокрема 200-500 °C, а перший тиск становить 1-20 бар, зокрема 5-10 бар.

22. Спосіб за будь-яким із пп. 18-21, який **відрізняється** тим, що другий тиск складає принаймні 10 бар, зокрема принаймні 20 бар, зокрема 20-150 бар.

23. Спосіб за будь-яким із пп. 18-22, який **відрізняється** тим, що атмосфера на першому етапі нагрівання містить інертний газ.

35 24. Спосіб за будь-яким із пп. 18-23, який **відрізняється** тим, що атмосфера на другому етапі нагрівання містить водень і моноксид вуглецю або вуглеводневмісний газ, або вуглеводневмісний газ, який містить пару.

40 25. Спосіб за будь-яким із пп. 18-24, який **відрізняється** тим, що формують вогнетривке облицювання в камері згорання для одержання сингазу, який містить H_2 і CO , за будь-яким із пп. 9-13.

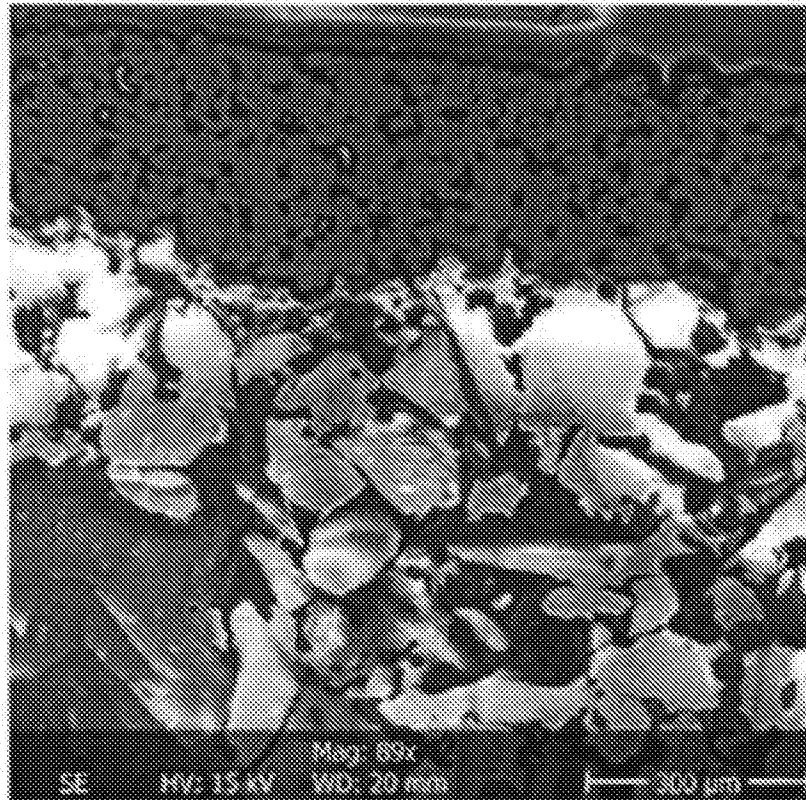


Fig. 1

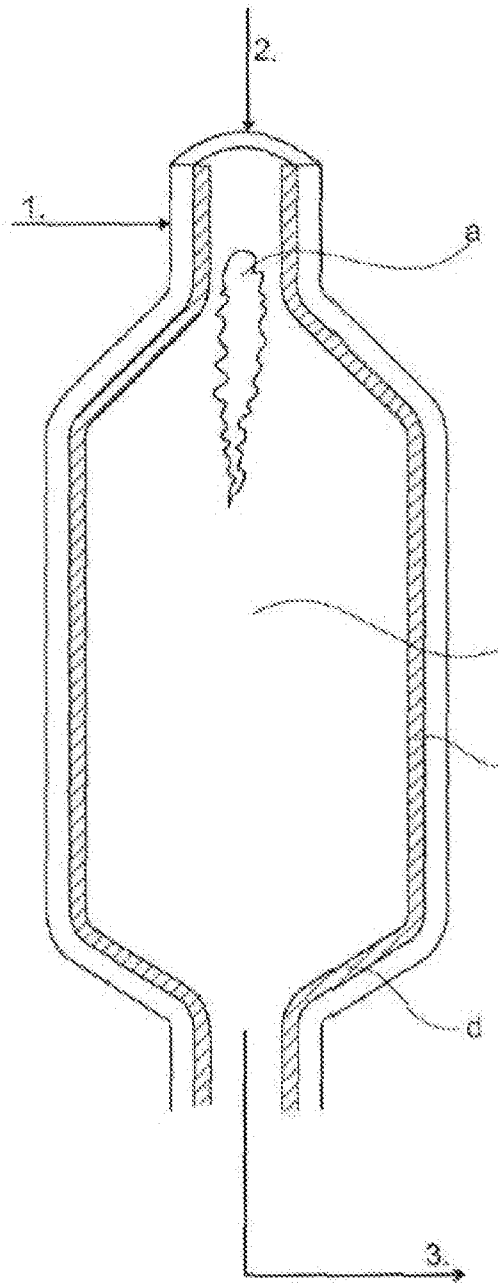


Fig. 2a

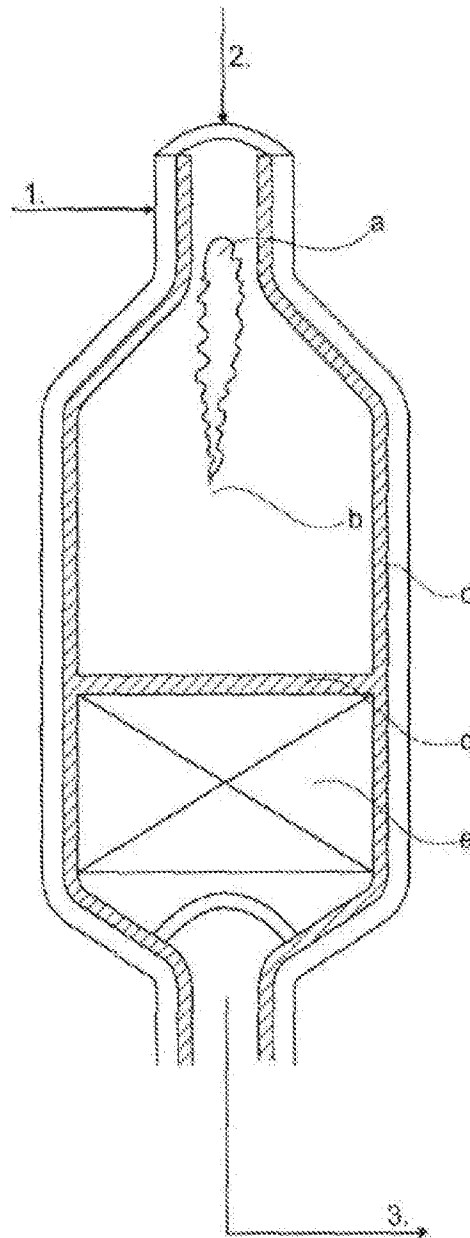


Fig. 2b

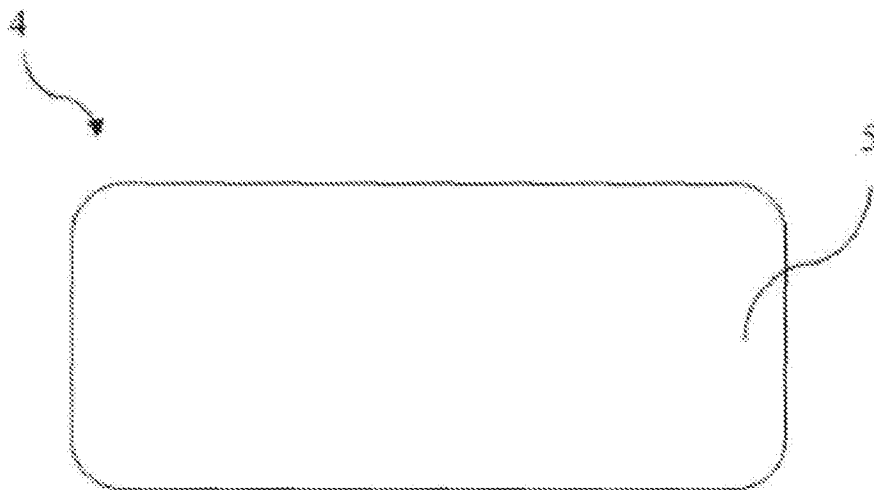


Fig. 3a

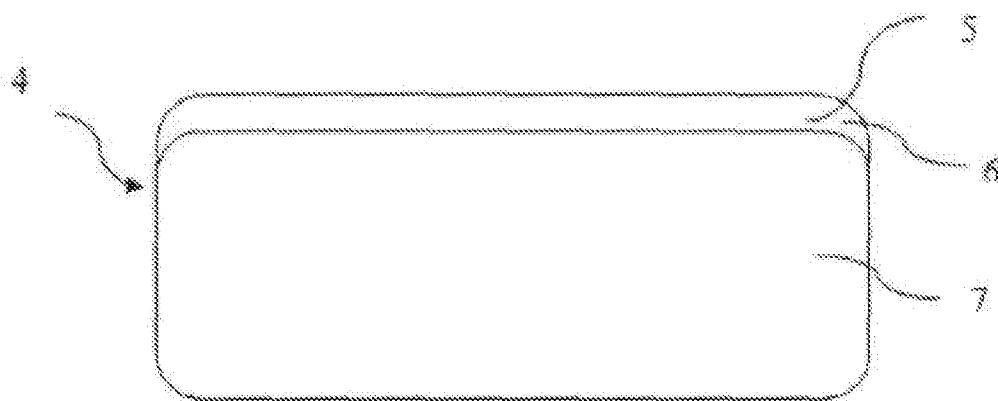


Fig. 3b