(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C04B 35/03

(11) 공개번호 10-2004-0111505
(43) 공개일자 2004년12월31일

(21) 출원번호 10-2004-7016280
(22) 출원일자 2004년10월12일
번역문 제출일자 2004년10월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/002270
(87) 국제공개번호 WO 2003/087011
(86) 국제출원출원일자 2003년03월06일
(87) 국제공개일자 2003년10월23일

(30) 우선권주장 10216879.2 2002년04월17일 독일(DE)

(71) 출원인 리프랙토리 인터렉추얼 프라퍼티 게엠베하 운트 코. 카게
오스트리아, 빈, 비너베르스트라세 11

(72) 발명자 바이셔트,토마스
독일, 65307 바트 슈발바흐, 아우프 뎀 홀베그 26

슈말렌바흐,베른바르트
독일, 65187 비스바덴, 클라이스스트라세 1

가이스,마틴
오스트리아, 에이-8720 크니텔펠트, 오토-크리슈케-가세 19

마제세노빅,크리스티안
오스트리아, 에이-8111 쥬덴도르프-스트라센겔, 비어켄베그 1

(74) 대리인 강명구

심사청구 : 없음

(54) 마그네시아 지르코니아 벽돌의 용도

요약

본 발명은 적어도 부분적으로 감압하여 작동하는 유리조의 재생기 챔버에서 마그네시아 지르코니아 벽돌을 사용하는 것에 관련된다.

명세서

기술분야

본원 발명은 적어도 일시적으로 또는 주기적으로 감압하여 작동되는 유리 용융로의 재생기 챔버에서 사용되는 마그네시아-지르코니아 제품에 관련된다.

배경기술

내화성 물질 및 제품은 대체적으로 염기성 및 비-염기성 제품에 배열될 수 있다.

염기성(소성:fired) 제품의 그룹에는 마그네시아 지르코니아 제품 (이하 'MZA'로 칭함) 그리고 마그네시아-지르콘에 기초한 제품 (이하 'MZ'로 칭함)이 포함된다.

MZA 제품은 일반적으로 소결된(sintered) 그리고/또는 융해된 마그네시아 및 지르코늄 디옥사이드(ZrO_2)에 기초하여 제조된다. 광물학적으로, 이들은 페리클레이스(periclase:MgO), 안정화된 또는 안정화되지 않은 지르코늄 디옥사이드를 포함하며, 그리고 종종 부분적으로 소량의 칼슘 지르코네이트 및 소량의 실리케이트 상(phase)을 함유한다.

만약, 지르코늄 디옥사이드가 부분적으로 또는 완전히 안정화되는 경우, $Mg0-ZrO_2$ 직접 결합이 확산 절차를 통하여 생성된다. 이러한 방식으로 기계적인 열 속성이 개선된다.

MZA 벽돌은 고도의 내 스펠링성(spalling resistance) 및 높은 내화성(refractablility)을 나타낸다. 이들은 그러므로 특히 석회, 돌로마이트(dolomite), 마그네사이트(magnesite) 또는 시멘트가 하소되는 모든 회전 가마 또는 용광로에 사용된다.

MZ 제품을 위한 전형적이 배스(bath)는 소결된 그리고/또는 융해된 마그네시아 및 지르코늄 실리케이트($ZrO_2 \times Si0_2$)를 함유한다. 지르코늄 실리케이트는 MgO와 반응하여 포르스테라이트(forsterite) 및 안정화된 지르코늄 디옥사이드를 형성한다. 대개는 전체 MgO 성분이 포르스테라이트로 전환되지는 않는다. 그러므로 광물학적인 페리클레이스 성분이 벽돌에 잔존한다. 이들의 우수한 , 특히 알칼리류, 알칼리 염류, 그리고/또는 SO_2/SO_3 에 대한 내화학성으로 인하여, MZ 제품은 유리 용융로의 재생기 챔버에서 사용된다.

이러한 관련 기술 및 예시적인 MZA /MZ 제품의 화학식은 Gerald Routschka 의 'Taschenbuch feuerfeste Werkstoffe[내화성 물질 핸드북]'에 기재되어 있다. : (ISBN 3-8027-3146-8).

발명의 상세한 설명

본원 발명은 적어도 일시적으로 또는 주기적으로 감압하여 작동되는 유리 용융로의 재생기 챔버에서 사용되는 마그네시아-지르코니아 제품에 관련된다.

배경기술에서 참조한 Routschka의 문서에서도 언급한 바와 같이, 지금까지 마그네시아-지르코니아 제품은 유리 용융조, 특히 그러한 패킹(packing)의 알칼리 설페이트 축합 구역에서 사용되었다. 이 구역의 온도는 800 ~ 1100 ℃이다.

배출 가스의 NOx 함량을 낮추기 위하여, 유리 용융이 감압 하에서 작업되는 것이 제안되었다. 배출 가스의 NOx 함량은 이로서 3 내지 6배로 감소된다.

재생기 챔버의 배출구 쪽에서 일어나는 감소하는'스케인(skeins)' 은 불리하며, 이것은 마그네시아-지르코니아 벽돌의 사용 수명에 부정적인 영향을 준다. 물질 내에서 포르스테라이트(Mg_2Si0_4)의 소듐/마그네슘 실리케이트로의 적어도 부분적인 분해가 일어난다. CaO-함유 실리케이트 상(phase) 또한 전환된다. 그 결과, 패킹은 더 이상 필요한 안정성을 갖지 못한다.

놀랍게도, 이런 타입의 문제점은 만일 유리조(glass troughs)의 재생기 챔버를 위하여 권장되는 공지된 MZ 제품 대신, 마그네시아-지르코니아(MZA)에 기초한 제품이 사용되는 경우 해결될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

결정적인 장점은 이들 제품이 MZ 제품에 배하여 현저히 낮은 실리케이트 비율을 가지므로, 전술한 미세구조의 분해가 나타나지 않거나 현저히 감소된 정도로만 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

$Zr0_2$ 는 알칼리류의 축합 영역의 부식성 물질에 대하여, 또한 심지어 유리 용융 탱크가 감압되어 작동되고 따라서 감소된 압력이 재생기 챔버에 도달되는 경우에도 극히 내식성이다. 이것은 또한 유리 용융 탱크가 오직 일시적으로 감압으로 작동되는 경우에도 마찬가지 사실이다.

청구되는 용도에서, 벽돌(패킹 벽돌)의 열전도성(WLF)은 비 열용량(specific thermal capacity) (C) 및/또는 부피 열용량(volume-referred thermal capacity) (비 열용량 C와 총 밀도 R의 곱)과 같이 중요한 특성이다. 또한, 열 전도성의 비 열용량 또는 부피 열용량에 대한 비율이 문제이다.

MZA 제품을 사용하여 모든 매개변수에서 우수한 값을 얻었다. 즉 :

- 높은 열용량은 열이 벽돌을 통하여 필요한 빠른 속도로 통과하는 것을 확보한다.

- 예를 들면, 지르코니아 벽돌에 비하여 약 50% 높은 비 열용량은 보다 많은 열이 저장되도록 한다.

- 보다 높은 열 확산도(1m ^{2} /s이상)를 통하여 우수한/보다 빠른 열평형이 가능하도록 한다.

MZA 제품은 또한 C $_2$ S-결합된 마그네시아 벽돌과 관련하여 현저한 장점을 나타낸다. C $_2$ S 제품의 디칼슘실리케이트 상의 페리클레이스 및 CaO는 배출 가스에서 SO $_3$ 에 의하여 전환되어 각각 설페이트 또는 설파이드로 된다. 이것은 역시 벽돌의 미세구조를 파괴하는 결과를 가져온다.

Si0 $_2$ 함량(실리케이트 상)이 낮을수록, 언급된 용도를 위한 벽돌의 성질은 우수해진다. 일 실시예에 의하면, Si0 $_2$ 함량은 그러므로 1.0 중량 퍼센트 미만이며, 다른 실시예에서는 0.5 중량 퍼센트 미만이다. (총 배치 그리고/또는 총 몰드 부분 에 대하여)

CaO 함량 (CaO은 예를 들면 칼슘 지르코네이트로서 제공될 수 있다.)은 일 실시예에 따르면 2 중량 퍼센트 미만이다.

MZA 제품의 광물학적 조성은 공지된 범위 내에서 변화될 수 있다. (Routschka, op. 참조문헌)

일 실시예에 따른 제품은 5 ~ 35 중량%의 ZrO $_2$, 65 ~ 95 중량%의 MgO 그리고 최대 5 중량%의 기타 성분을 포함하며, 다른 실시예의 경우 최대 2%의 기타성분을 포함한다.

DIN EN 993-Part 1에 의하여 측정된 개방 기공도는 11~15 부피 퍼센트, 또는 일 실시예에 따르면 12~14 부피 퍼센트이다.

1700°C이상으로 가열 후, 총 밀도는 3.20 ~ 3.55g/cm ^{3} 이며, 또는일 실시예에 따르면 3.25 ~ 3.40g/cm ^{3} 에 도달할 수 있다. 이 경우 겉보기 밀도(apparent density)는 DIN EN 993-Part 1에 따라 측정된다.

DIN EN 993-Part 5에 따라 가열된 제품에서 측정된 냉각 압축 강도는 50 ~150N/mm ^{2} 이며, 또는 일 실시예에 따르면 70 ~ 85N/mm ^{2} 이다.

열 전도성〈Ber. Dtsch. Keram. Ges. [독일 세라믹 학회 보고서] 34 (1957), 183-189의 'Class'에 따라 측정됨.〉은 약 3~4 W/Km의 범위이다. (1000°C에서).

원칙적으로 배치의 물질 알갱이 크기에 대한 제한은 없다. 상업적으로 제조 되는 (안정화되지 않은, 부분적으로 안정화된, 또는 완전히 안정화된) 지르코늄 디옥사이드로서 밧데라이트(Baddeleyite)로 도입되는 지르코늄 디옥사이드의 크기는 <0.5mm 범위에 있으며, 일 실시예에 따르면 예를 들면 대략 반으로 나누어 0.1~0.5mm 그리고 < 0.1mm이다.

일 실시예에 따르면 소결된 마그네시아 또는 융해된 마그네시아의 성분은 6mm 이하의 알갱이 범위로 사용된다. 이 경우, > 1mm의 성분은 총 마그네시아 충전물의 1/2~2/3을 차지한다. 다음에서, 가열 후 얻어지는 특성을 포함하여, 두 화학식/배치(batch)가 특정된다.

실시예

제조된 벽돌은 성공적으로 (유리 용융조의) 패킹의 작동에서 조건을 자극하는 조작 시험에서 시험되었다. 벽돌은 특히 감압 하에서 시험되었으며 전통적인 마그네시아-지르코니아 벽돌에 비하여 우월한 것으로 나타났다.

	샘플 1	샘플2
마그네시아(MgO) <1mm	30%	20%
마그네시아(MgO) <1~6mm	50%	50%
ZrO $_2$ 0.1 ~ 0.5mm	0	15
ZrO $_2$ < 0.1mm	20	15
그린 겉보기 밀도(g/cm ^{3})	3.32	3.46
가열(°C)	1750	1750

가열 후 겉보기 밀도(g/cm ^{3})	3.35	3.50
개방 기공도(%)	12.5	14
냉각 압축 강도(N/mm ^{2})	55	80

(57) 청구의 범위

청구항 1.
적어도 부분적으로 감압하여 작동하는 유리 용융로의 재생기 챔버에서 사용되는 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 2.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌은 1.0 미만 중량 퍼센트의 SiO_2 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 3.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌은 2.0 미만 중량 퍼센트의 CaO 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 4.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌은 5 ~ 35 중량 %의 ZrO_2, 65 ~ 95 중량%의 MgO 그리고 최대 5 중량%의 기타 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 5.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌은 최대 2%의 기타 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 6.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌의 개방 기공도는 11 ~ 15 부피 %인 것을 특징으 로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 7.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌의 가열 후 겉보기 밀도(apparent density)는 3.20 ~ 3.60g/cm ^{3} 인 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.

청구항 8.
제 1항에 있어서, 상기 벽돌의 가열 후 냉각 압축 강도(cold pressure strength)는 50 ~ 150N/mm ^{2} 인 것을 특징으로 하는 마그네시아 지르코니아 벽돌.