



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 058 665 B4** 2010.06.02

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 058 665.7**

(22) Anmeldetag: **06.12.2007**

(43) Offenlegungstag: **10.06.2009**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **02.06.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 35/043** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Refractory Intellectual Property GmbH & Co. KG,
Wien, AT**

(74) Vertreter:

Becker und Kollegen, 40878 Ratingen

(72) Erfinder:

**Eder, Johann, Leoben, AT; Gelbmann, Gerald,
Dipl.-Ing., Leoben, AT**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

GB 10 94 906 A

US 24 18 026 A

US 20 26 088 A

Römp Online, Version 3.1, Artikel "Olivin"

(54) Bezeichnung: **Feuerfester keramischer Versatz, daraus gebildeter feuerfester keramischer Formkörper und dessen Verwendung**

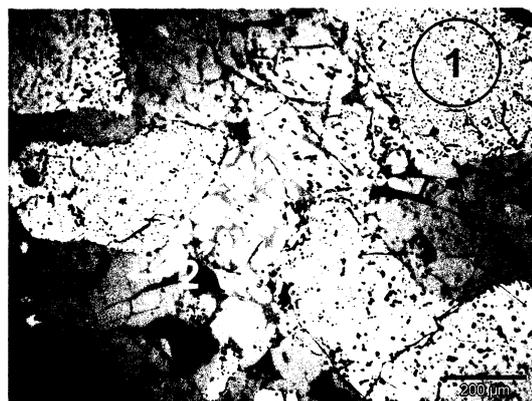
(57) Hauptanspruch: Feuerfester keramischer Versatz, dessen Anteil an $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ Masse-% beträgt, aus:

a) 30 bis 95 Masse-% einer synthetisch hergestellten Feinkomponente aus Schmelzforsterit und/oder Forsteritsinter in einer Korngröße < 1 mm,

b) 5 bis 70 Masse-% mindestens einer Grobkomponente aus der Gruppe: Sintermagnesia, Schmelzmagnesia in einer Korngröße > 1 mm,

c) bis 5 Masse-% eines Sinterhilfsmittels,

d) maximal 5 Masse-% einer oder mehrerer sonstigen Komponenten, wobei sich die Komponenten a) bis d) auf 100 Masse-% addieren.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen feuerfesten keramischen Versatz, einen aus diesem Versatz gebildeten feuerfesten Formkörper sowie die Verwendung des Formkörpers.

[0002] Aus der DE 3720460 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines gebrannten feuerfesten Magnesias-teins mit forsteritischer Matrix bekannt, der 15 bis 30 Masse-% Zirkoniumsilikat ($ZrSiO_4$) enthält. Diese Steine haben sich grundsätzlich bewährt. Sie werden beispielsweise in Form so genannter Gittersteine (auch Topfsteine genannt) in Regeneratorgitterungen von Glasschmelzöfen eingesetzt. Ihre Korrosionsbeständigkeit sowie die Beständigkeit bei Temperaturwechseln und Thermoschocks ist jedoch insbesondere bei einem Langzeiteinsatz der Steine (> 10 Jahre) verbesserungsfähig. Außerdem ist Zirkonsilikat teuer.

[0003] Aus der DE 2308171 A sind Steine zur Auskleidung von Glasschmelzöfen bekannt, die aus Olivin und Magnesiasinter beziehungsweise aus Olivin und $MgOAl_2O_3$ (MA) Schmelzspinell gefertigt sind. Diese Steine weisen zwar bei normalen Betriebsbedingungen eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit auf, versagen jedoch bei Temperaturspitzen von > 1200°C, sind also für Anwendungen in Regeneratorgitterungen von Glasschmelzöfen unzureichend.

[0004] Die DE 102006007781 A1 beschreibt einen feuerfesten Versatz mit einer basischen Hauptkomponente auf Basis MgO oder MgO/CaO, wobei der Begriff Hauptkomponente dahingehend definiert ist, dass diese im Versatz zu über 60 Masse-% vorliegt. Die restlichen Versatzkomponenten bestehen aus einem Forsteritwerkstoff oder einem Gemenge, das Forsterit bildet. Aus diesem Versatz werden nach einem Brand feuerfeste Steine erhalten, die beispielsweise in Drehrohröfen zur Zementherstellung oder in Kalkschachtöfen eingesetzt werden können. Hervorgehoben wird, dass diese Steine in den genannten Öfen eine gute Resistenz gegen silikatische Schmelzphasen aufweisen, die aus dem Brenngut stammen und insbesondere in Teilen von Drehrohröfen eine dauerhafte Ansatzbildung auf der feuerfesten Auskleidung bilden.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, einen Versatz zur Herstellung eines bei der Anwendung feuerfesten keramischen Formteils anzubieten, das vorzugsweise im oberen und mittleren Gitterungsbereich einer Regeneratorgitterung von Glasschmelzöfen sowie im Bereich der Prallwand im Eingangsbereich der Gitterung eingesetzt werden kann und sich durch eine gute Wärmeleitfähigkeit, Wärmespeicherkapazität und Korrosionsbeständigkeit auszeichnet.

[0006] Ein Versatz, der diese Anforderungen erfüllt, wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 charakterisiert.

[0007] Für die hervorragende Korrosionsbeständigkeit von Steinen, die aus diesem Versatz hergestellt werden, ist insbesondere der als Feinkomponente eingesetzte Schmelzforsterit und/oder Forsteritsinter verantwortlich. Der Anteil an Schmelzforsterit kann deshalb deutlich über der Untergrenze von 30 Masse-%, bezogen auf den Gesamtversatz, liegen, beispielsweise mit Untergrenzen von 40, 55, 65, 75 oder 85 Masse-%. Entsprechend reduziert sich der Anteil insbesondere der Grobkomponente, so dass alle Versatzkomponenten sich auf 100 Masse-% addieren.

[0008] Nach einer Ausführungsform beträgt der Anteil der Feinkomponente (Schmelzforsterit) zwischen 32 und 45 Masse-%, der der Grobkomponente zwischen 55 und 68 Masse-%.

[0009] Besonders gute Korrosionseigenschaften weisen Steine auf, die aus einem Versatz gebildet sind, bei dem der Masseanteil der Feinkomponente größer als der Masseanteil der Grobkomponente ist. Insoweit kann das Verhältnis Feinkomponente/Grobkomponente beispielsweise 80/20, 85/15, 90/10 oder 95/5 betragen. Die Anteile des Sinterhilfsmittels und etwaiger sonstiger Komponenten sind dabei nicht berücksichtigt. Ihr Anteil reduziert die Massenanteile der Fein- und Grobkomponente entsprechend.

[0010] Der Schmelzforsterit der Feinkomponente kann ganz oder teilweise durch Forsteritsinter ersetzt werden.

[0011] Als sonstige Komponente kann beispielsweise Forsteritsinter eingesetzt werden.

[0012] Die synthetisierte(n) Forsterit-Komponente(n) hat (haben) den wesentlichen Vorteil, weitestgehend frei von Eisenoxid (FeO/Fe_2O_3) zu sein. In der US 2,026,088 A wird in-situ gebildeter Forsterit mit erheblichen Anteilen an Eisenoxid verwendet. Auch die US 2,418,026 A offenbart die in-situ-Bildung von Forsterit beim Brand. Ein weiterer Vorteil, beispielsweise gegenüber in-situ gebildetem Forsterit, ist, dass höhere Massenanteile im

Gefüge des Formkörpers erreicht werden können, da die in-situ Forsterit-Bildung mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist. Dies unterscheidet die synthetisch hergestellte Feinkomponente von natürlichem Olivin (gleicher Zusammensetzung), der stets FeO/Fe₂O₃-Anteile von mindestens 3 Masse-%, bezogen auf die jeweilige Komponente, aufweist, wobei die Eisenoxidanteile zum Teil auch deutlich darüber liegen. (Römpf Online, Version 3.1, Artikel „Olivin“). Eisenoxidanteile verschlechtern das Druckfließen (gemäß DIN EN 993-9), weshalb der Versatz einen maximalen Anteil an FeO + Fe₂O₃ < 1,0 Masse-% aufweist, vorzugsweise < 0,5 Masse-%, am besten 0 Masse-%. Das Phasendiagramm der Mischungsreihe Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ bestätigt die höhere Feuerfestigkeit von eisenoxidarmen Magnesia-Silikaten.

[0013] Weitere Optimierungen hinsichtlich des Korrosionsverhaltens ergeben sich bei Beschränkung des CaO-Gehaltes auf < 2 Masse-%. Dies setzt die Verwendung eines mehr oder weniger reinen MgO-Materials als Grobkomponente voraus.

[0014] Weiters soll der Gehalt an ZrO₂/ZrSiO₄ möglichst gering sein, vorzugsweise < 0,5 Masse-%, bezogen auf den Gesamtversatz. Versätze und Formteile, die frei von ZrO₂/ZrSiO₄ sind, sind bevorzugt. Durch den Verzicht auf ZrO₂/ZrSiO₄ lassen sich aus dem Versatz die Formteile leichter brennen und die Korrosionsbeständigkeit bei reduzierenden Bedingungen und bei Alkaliangriff wird verbessert.

[0015] Die Feinkomponente kann in einer Korngröße < 0,7 mm vorliegen, sie kann aber auch deutlich feiner sein, beispielsweise < 100 µm.

[0016] Die Grobkomponente weist typischerweise eine Korngröße bis 5 oder bis 8 mm auf.

[0017] Als Sinterhilfsmittel eignet sich beispielsweise eine Tonsuspension.

[0018] Aus dem Versatz, dessen Gesamtanteil an FeO, Fe₂O₃, ZrO₂, ZrSiO₄ nach einer Ausführungsform < 0,5 Masse-% beträgt, kann ein feuerfester keramischer Formkörper durch Formgebung und anschließenden Brand bei Temperaturen über 1.500°C hergestellt werden, und zwar derart, dass die Grobkomponente inselartig in einer Forsteritmatrix eingebettet ist.

[0019] Für erfindungsgemäße Formteile werden beispielhaft folgende Werte für das Druckerweichen (DE) gemäß DIN-EN 993-8 und Druckfließen (DF) gemäß DIN-EN 993-9 ermittelt:

DE: T₀ = 1590°C

T₀₅ = 1660°C

DF: Höhenänderung des Prüfkörpers von +/- 0,1 bzw. maximal +/- 0,2 Linear-% für 5–25 h bei einer Prüftemperatur von 1500°C, einer Aufheizrate von 5 K/Minute und einer Auflast von 0,2 MPa.

[0020] Ein Schlibbild eines erfindungsgemäßen Formkörpers ist in [Fig. 1](#) dargestellt. Mit (1) sind MgO-Körner bezeichnet, die inselartig in der Forsterit-Matrix (2) einliegen.

[0021] Erfindungsgemäße Formteile besitzen eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sulfaten sowie gegenüber Alkalien im Abgas, wie sie insbesondere im mittleren Bereich von Regenerator-Gitterungen (auch Kondensationszone genannt) auftreten. Die Angabe „mittlerer Bereich“ bezieht sich dabei auf eine Betrachtung in vertikaler Richtung, das heißt, die Gitterung weist auch einen Bereich oberhalb dieses mittleren Bereichs und einen Bereich unterhalb dieses mittleren Teils auf. Dabei wird das Abgas aus einer zugehörigen Glaswanne, welches auch Feststoffe wie SiO₂ und/oder CaO enthalten kann, über den oberen Gitterungsbereich durch den mittleren Bereich in den unteren Bereich der Gitterung geführt. Entsprechend sind die Temperaturen im oberen Bereich der Gitterung besonders hoch und können 1.500°C erreichen. Im mittleren Kammerbereich liegt die Temperaturbelastung durch die Abgase noch bei etwa 1.000°C, während sie im unteren Bereich der Kammergitterung 800°C und weniger beträgt.

[0022] Die Formteile weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf, auch gegenüber SiO₂-Staub, der aus dem Bereich einer Glaswanne in die heißen Bereiche der Prallwand und des oberen Gitterungsbereiches einer Regeneratorgitterung gelangt.

[0023] Die Grobkomponente umfasst Magnesia in Form von Schmelz- oder Sintermagnesia mit typischen MgO-Gehalten von 85 bis 99 Masse-%, vorzugsweise über 95 Masse-%.

[0024] Für die Herstellung der Versatzkomponenten kann auf Magnesia und Quarzsand zurückgegriffen werden (neben dem Sinterhilfsmittel und etwaigen sonstigen Nebenbestandteilen).

[0025] Nachstehend sind einige erfindungsgemäße Rohstoffmischungen (Versätze) beispielhaft angegeben:

Beispiel

	1	2	3	4	5
Schmelzforsterit < 0,7 mm	35	55	70	65	95
Sinterforsterit < 1,0 mm		1	5		
Sintermagnesia (1–5 mm)	64		11	34	
Schmelzmagnesia (1–6 mm)		42	11		3
Sinterhilfsmittel (< 0,05 mm)	1	2	3	1	2

Patentansprüche

1. Feuerfester keramischer Versatz, dessen Anteil an $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ Masse-% beträgt, aus:
 - a) 30 bis 95 Masse-% einer synthetisch hergestellten Feinkomponente aus Schmelzforsterit und/oder Forsteritsinter in einer Korngröße < 1 mm,
 - b) 5 bis 70 Masse-% mindestens einer Grobkomponente aus der Gruppe: Sintermagnesia, Schmelzmagnesia in einer Korngröße > 1 mm,
 - c) bis 5 Masse-% eines Sinterhilfsmittels,
 - d) maximal 5 Masse-% einer oder mehrerer sonstigen Komponenten, wobei sich die Komponenten a) bis d) auf 100 Masse-% addieren.
2. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Anteil der Feinkomponente zwischen 32 und 50 Masse-%.
3. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Anteil der Grobkomponente zwischen 50 und 68 Masse-%.
4. Versatz nach Anspruch 1, in dem der Massenanteil der Feinkomponente größer als der Massenanteil der Grobkomponente ist.
5. Versatz nach Anspruch 1, dessen CaO-Gehalt < 2 Masse-% beträgt.
6. Versatz nach Anspruch 1, dessen $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ -Gehalt < 0,5 Masse-% beträgt.
7. Versatz nach Anspruch 1, dessen Gesamtanteil an FeO , Fe_2O_3 , ZrO_2 und $\text{ZrSiO}_4 < 0,5$ Masse-% beträgt.
8. Feuerfester keramischer Formkörper, hergestellt aus einem Versatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und anschließender Formgebung nach Brand > 1.500°C, bei dem die Grobkomponente inselartig in einer Forsteritmatrix eingebettet vorliegt.
9. Verwendung eines gebrannten feuerfesten keramischen Formkörpers nach Anspruch 8 als Gitterungsstein in Regeneratorgitterungen von Glasschmelzöfen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

