



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 16 879 B4** 2004.05.06

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 16 879.2**
(22) Anmeldetag: **17.04.2002**
(43) Offenlegungstag: **13.11.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **06.05.2004**

(51) Int Cl.7: **C04B 35/043**
C04B 35/482, C03B 5/04

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
Refractory Intellectual Property GmbH & Co.KG,
Wien, AT

(74) Vertreter:
Becker und Kollegen, 40878 Ratingen

(72) Erfinder:
Weichert, Thomas, 65307 Bad Schwalbach, DE;
Schmalenbach, Bernhaerd, 65187 Wiesbaden, DE;
Geith, Martin, Knittelfeld, AT; Majcenovic,
Christian, Judendorf-Strassengel, AT

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 43 01 823 C1
DE 37 39 900 C2
DE 43 37 916 A1
DE 38 13 891 A1

(54) Bezeichnung: **Verwendung eines Magnesiazirconiasteins**

(57) Hauptanspruch: Verwendung eines Magnesiazirconiasteins, der 5 bis 35 Gew.% ZrO₂ und 65 bis 95 Gew.% MgO sowie maximal 5 Gew.% sonstige Bestandteile enthält, in Regenerativkammern von Glaswannen, die zumindest teilweise mit reduzierender Atmosphäre betrieben werden.

Beschreibung

[0001] Feuerfeste Werkstoffe und Produkte lassen sich grob in basische und nichtbasische Erzeugnisse gliedern.

[0002] Zur Gruppe der basischen (gebrannten) Erzeugnisse zählen Magnesiazirconiaprodukte (nachstehend MZA genannt) und Produkte auf Basis Magnesiazirkon (nachstehend MZ genannt).

Stand der Technik

[0003] MZA-Produkte werden üblicherweise auf der Basis von Sinter- und/oder Schmelzmagnesia und Zirkoniumdioxid (ZrO_2) hergestellt. Sie bestehen mineralogisch aus Periklas (MgO), stabilisiertem oder nichtstabilisiertem Zirkoniumdioxid und enthalten häufig, zum Teil geringe Mengen, Calciumzirkonat sowie geringe Mengen an silikatischen Phasen. So weit das

Zirkoniumdioxid teilweise oder vollständig stabilisiert wird kommt es durch Diffusionsvorgänge zu einer Direktbindung $MgO-ZrO_2$. Hierdurch werden die mechanischen Heißeigenschaften verbessert.

[0004] MZA-Steine weisen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und eine hohe Feuerfestigkeit auf. Sie werden deshalb vor allem in Drehrohröfen oder Schachtöfen eingesetzt, in denen Kalk, Dalomit, Magnesit oder Zement gebrannt wird (DE 37 39 900 C2) oder für Schiebeverschlüsse und Düsen in metallurgischen Gefäßen (DE 38 13 891 A1).

[0005] Ein üblicher Versatz für MZ-Produkte enthält Sinter- und/oder Schmelzmagnesia sowie Zirkonsilikat ($ZrO_2 \times SiO_2$). Das Zirkoniumsilikat reagiert mit dem MgO zu Forsterit und stabilisiertem Zirkoniumdioxid. Üblicherweise wird nicht der gesamte MgO -Anteil zu Forsterit umgewandelt. Im Stein verbleiben deshalb mineralogisch Periklas-Bestandteile. Aufgrund ihrer guten chemischen Beständigkeit, vor allem gegenüber Alkalien, Alkalisalzen beziehungsweise SO_2/SO_3 finden MZ-Produkte in Regenerativkammern von Glasschmelzöfen Verwendung. (DE 43 01 823 C1).

[0006] Dieser Stand der Technik sowie beispielhafte Rezepturen von MZA- /MZ-Produkten finden sich im "Taschenbuch feuerfeste Werkstoffe" von Gerald Routschka: (ISBN 3-8027-3146-8).

[0007] In der DE 43 37 916 A1 werden Produkte auf Basis MgO/ZrO_2 auch für die Zustellung von Regenerativkammern von Glasschmelzöfen erwähnt, aber nur bis maximal 2,5 Gew.-% ZrO_2 , da sonst ein Festigkeitsverlust auftritt. Außerdem muss das ZrO_2 ausschließlich eine Fraktion $< 0,04$ mm aufweisen. Die Produkte haben eine Rohdichte von ca. $2,9$ g/cm³.

[0008] Die Erfindung greift die an sich bekannten Magnesiazirconiaprodukte auf, verwendet diese aber in einer Regeneratorkammer einer Glaswanne, die zumindest zeitweise oder periodisch mit reduzierender Atmosphäre betrieben wird.

[0009] Wie einleitend ausgeführt und bei Routschka nachzulesen werden bisher Magnesiazirkonprodukte in der Gitterung von Glasschmelzwannen eingesetzt, insbesondere im Alkalisulfat-Kondensationsbereich einer solchen Gitterung. Die Temperatur in diesem Bereich liegt bei 800 bis 1100 °C.

[0010] Um den NO_x -Gehalt im Abgas zu senken ist vorgeschlagen worden, eine Glasschmelzwanne mit reduzierender Atmosphäre zu betreiben. Der NO_x -Gehalt im Abgas kann dabei um den Faktor 3 bis 6 reduziert werden.

[0011] Nachteilig ist, dass in den Regenerativkammern abgasseitig reduzierende "Strähnen" entstehen, die die Haltbarkeit der Magnesiazirkonsteine negativ beeinflussen. Es kommt zu einer mindestens teilweisen Zersetzung des Forsterits (Mg_2SiO_4) im Material zu Natrium-/Magnesiumsilikaten. Auch die CaO -haltigen Silikatphasen werden umgewandelt. Im Ergebnis weist die Gitterung nicht mehr die erforderliche Stabilität auf.

[0012] Überraschend wurde jetzt festgestellt, dass sich derartige Probleme vermeiden lassen, wenn anstelle der bekannten und für Regenerativkammern von Glaswannen empfohlenen MZ-Produkte solche auf Basis Magnesiazirkon (MZA) eingesetzt werden.

[0013] Der entscheidende Vorteil wird darin vermutet, dass diese Produkte gegenüber MZ-Produkten einen deutlich geringeren Silikatanteil aufweisen, so dass die vorstehend beschriebene Zerstörung des Gefügewerkstoffes nicht oder in deutlich verringertem Umfang auftritt.

[0014] ZrO_2 ist gegen die korrosiven Stoffe im Kondensationsbereich der Alkalien äußerst korrosionsbeständig, und zwar auch, wenn die Glaswanne mit reduzierender Atmosphäre gefahren wird und entsprechend eine reduzierende Atmosphäre in die Regenerativkammern gelangt. Dies gilt analog auch dann, wenn die Glaswanne nur temporär reduzierend betrieben wird.

[0015] Für die beanspruchte Verwendung ist die Wärmeleitfähigkeit (WLF) der Steine (Gitterungssteine) eine wichtige Kenngröße, ebenso wie die spezifische Wärmekapazität (C) beziehungsweise volumenbezogene Wärmekapazität (Produkt aus spezifischer Wärmekapazität C und Rohdichte R). Daneben interessiert das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zur spezifischen oder volumenbezogenen Wärmekapazität.

[0016] Für alle Parameter werden mit den genannten MZA-Produkten gute Werte erzielt, das heißt

– die hohe Wärmeleitfähigkeit sorgt für einen gewünschten schnellen Durchgang der Wärme durch den

Stein,

- eine beispielsweise gegenüber Zirkonia-Steinen um rund 50 höhere spezifische Wärmekapazität ermöglicht es, mehr Wärme zu speichern,
- durch einen hohen Wert der Temperaturleitfähigkeit (über $1 \text{ m}^2/\text{s}$) wird ein ausgezeichneter/schneller Temperatureausgleich ermöglicht.

[0017] MZA-Produkte weisen auch deutliche Vorteile gegenüber C_2S -gebundenen Magnesiasteinen auf. Durch SO_3 im Abgas wird der Periklas und das CaO in der Dicalziumsilikatphase der C_2S -Produkte zu Sulfaten beziehungsweise Sulfiden umgewandelt. Die Folge ist wieder eine Zerstörung des Steingefüges.

[0018] Je geringer der SiO_2 -Gehalt (die silikatische Phase) umso günstiger sind die Eigenschaften des Steins für die genannte Anwendung. Nach einer Ausführungsform soll der SiO_2 -Gehalt deshalb weniger als 1,0 Gew.%, nach einer weiteren Ausführungsform weniger als 0,5 Gew.% (bezogen auf den gesamten Versatz beziehungsweise das gesamte Formteil) betragen.

[0019] Der CaO -Gehalt (wobei CaO beispielsweise als Calciumzirkonat vorliegen kann) liegt nach einer Ausführungsform unter 2 Gew.%.

[0020] Die mineralogische Zusammensetzung des MZA-Produktes kann sich im bekannten Rahmen bewegen (Routschka, a.a.O.).

[0021] Das Produkt enthält 5 bis 35 Gew.% ZrO_2 , 65 bis 95 Gew.% MgO sowie maximal 5 Gew.% sonstige Bestandteile, nach einer Ausführungsform maximal 2 % sonstige Bestandteile.

[0022] Die offene Porosität, bestimmt gemäß DIN EN 993-Teil 1 sollte zwischen 11 und 15 Vol.%, nach einer Ausführungsform zwischen 12 und 14 Vol.% betragen.

[0023] Nach einem Brand oberhalb $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich eine Rohdichte zwischen $3,20$ und $3,55 \text{ g/cm}^3$, nach einer Ausführungsform zwischen $3,25$ und $3,40 \text{ g/cm}^3$ erreichen. Dabei wird die Rohdichte gemäß DIN EN 993-Teil 1 ermittelt.

[0024] Die Kaltdruckfestigkeit, bestimmt gemäß DIN EN 993-Teil 5 am gebrannten Produkt, liegt zwischen 50 und 150 N/mm^2 nach einer Ausführungsform zwischen 70 und 85 N/mm^2 .

[0025] Die Wärmeleitfähigkeit (bestimmt gemäß „Klasse“ u.a. in Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957), 183-189) liegt im Bereich $3\text{-}4 \text{ W/Km}$ (bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

[0026] Die Materialkörnungen des Versatzes unterliegen prinzipiell keinen Beschränkungen. Der Anteil an Zirkoniumdioxid, der beispielsweise durch Baddeleyit, als technisch erzeugtes Zirkoniumdioxid (unstabilisiert, teilstabilisiert oder vollstabilisiert) eingebracht werden kann, liegt nach einer Ausführungsform im Kornbereich $< 0,5 \text{ mm}$, beispielsweise (etwa) hälftig aufgeteilt $< 0,1 \text{ mm}$ und $0,1 - 0,5 \text{ mm}$.

[0027] Der Anteil an Sintermagnesia oder Schmelzmagnesia wird nach einer Ausführungsform im Kornbereich bis 6 mm verwendet. Dabei kann der Anteil $> 1 \text{ mm}$ die Hälfte bis $2/3$ des gesamten Magnesia-Einsatzes ausmachen. Nachstehend sind zwei Rezepturen/ Versätze angegeben, einschließlich der nach dem Brand erzielten Eigenschaftsmerkmale.

[0028] Die so hergestellten Steine wurden erfolgreich in einem Technikumsversuch getestet, der die im Betrieb einer Gitterung (einer Glasschmelzwanne) auftretenden Bedingungen simuliert. Die Steine wurden insbesondere unter reduzierender Atmosphäre getestet und erwiesen sich gegenüber konventionellen Magnesiazir-konsteinen überlegen.

Ausführungsbeispiel

	Probe 1	Probe 2
Magnesia (MgO) < 1 mm	30 %	20 %
Magnesia (MgO) 1-6 mm	50 %	50 %
ZrO ₂ 0,1 bis 0,5 mm	0	15
ZrO ₂ < 0,1 mm	20	15
Grünrohddichte (g/cm ³)	3,32	3,46
Brand (°C)	1750	1750
Rohdichte nach Brand (g/cm ³)	3,35	3,50
Offene Porosität (%)	12,5	14
Kaltdruckfestigkeit (N/mm ²)	55	80

Patentansprüche

1. Verwendung eines Magnesiazirkonsteins, der 5 bis 35 Gew.% ZrO₂ und 65 bis 95 Gew.% MgO sowie maximal 5 Gew.% sonstige Bestandteile enthält, in Regenerativkammern von Glaswannen, die zumindest teilweise mit reduzierender Atmosphäre betrieben werden.

2. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Steine einen SiO₂-Gehalt < 1,0 Gew.% aufweisen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Steine einen CaO-Gehalt < 2,0 Gew.% aufweisen.

4. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass der Stein maximal 2 % sonstige Bestandteile enthält.

5. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die offene Porosität des Steins 11 bis 15 Vol.% beträgt.

6. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Rohdichte des Steins nach dem Brand 3,20 bis 3,60 g/cm³ beträgt.

7. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Kaltdruckfestigkeit des Steins nach dem Brand 50 bis 150 N/mm² beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen