

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491361 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.09.04(51) Int. Cl. C04B 35/101 (2006.01)
C04B 35/106 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.11.23

(54) ОГНЕУПОРНОЕ ИЗДЕЛИЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(31) PA202101121

(32) 2021.11.26

(33) DK

(86) PCT/EP2022/082953

(87) WO 2023/094437 2023.06.01

(71) Заявитель:

ТОПСЁЭ А/С (DK); РХИ
МАГНЕЗИТА БОХУМ ГМБХ (DE)

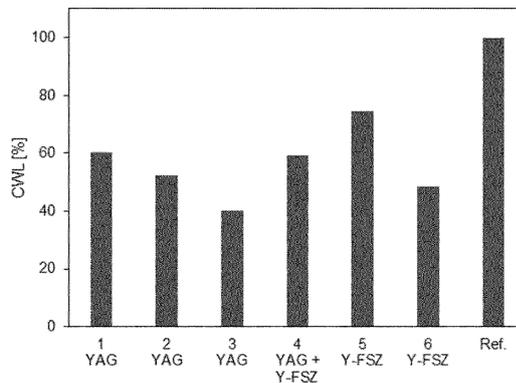
(72) Изобретатель:

Ларсен Йёханнес Рубен (DK), Брунк
Фред (DE)

(74) Представитель:

Квашнин В.П. (RU)

(57) Формованное и обожженное грубокерамическое огнеупорное изделие и способ получения изделия и применение изделия, где формованное и обожженное грубокерамическое огнеупорное изделие содержит (а) химическую композицию, имеющую содержание Al_2O_3 : по меньшей мере 40 мас.%, Y_2O_3 : 2.0-57 мас.%, ZrO_2 : ниже 42.0 мас.%, и (b) связующую матрицу, содержащую, по меньшей мере, содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .



A1

202491361

202491361

A1

ОГНЕУПОРНОЕ ИЗДЕЛИЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ОПИСАНИЕ

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к грубокерамическому обожженному огнеупорному изделию с низким содержанием SiO_2 , содержащему Al_2O_3 , содержащему по меньшей мере кристаллическую смешанную оксидную фазу, содержащую оксид иттрия, с кубической модификацией тройной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в связующей матрице, способу ее получения и применению указанного изделия.

В контексте настоящего изобретения термин «содержащее Al_2O_3 » означает содержание Al_2O_3 по меньшей мере 40,0 мас. %.

Как известно, в основе грубокерамических изделий лежит сырье с зернистостью до 6 мм, а в особых случаях - до 25 мм. Тремя основными структурными компонентами этих обожженных изделий являются (каркасные) зерна, связующая матрица и поры (см. G. Routschka and H. Wuthnow, "Handbook of Refractory Materials", chapter 2, ISBN 978-3-8027-3162-4). В отличие от грубых керамических изделий, структура тонких керамических изделий по определению имеет зерно размером менее 0,2 мм (невооруженным глазом кажется однородным).

Предшествующий уровень техники

В EP 0309091 B1 описан огнеупорный керамический материал, образованный из смеси порошка оксида иттрия и порошка оксида алюминия, содержащий по меньшей мере 70 мол.% оксида иттрия и от 11 до 30 мол.% оксида алюминия и состоящий в основном из моноклинного иттрий-алюминиевого оксида ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, YAM). Тонкокерамический непрозрачный материал, содержащий от 5,3 до 16,2 мас. % Al_2O_3 , характеризуется структурой без открытых пор и проявляет стойкость к расплавленным редкоземельным сплавам железа. Изостатически прессованный материал предложено использовать в качестве сопла для разлива расплавленного металла.

Тонкокерамические материалы, содержащие тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный оксидом алюминия и оксидом иттрия, а также, если применимо, дополнительный моноклинный диоксид циркония, известны в технике как оксид алюминия, упрочненный диоксидом циркония (ZTA) (например, патенты США 4960441 и EP 0300716 B1). Мелкие частицы диоксида циркония (обычно 10-20 мас. %) равномерно

диспергируются в матрице оксида алюминия размера порядка микро, в результате чего образуется более устойчивая к разрушению микроструктура, чем у одного оксида алюминия. Под воздействием напряжения метастабильный тетрагональный диоксид циркония переходит в моноклинную фазу, что происходит при объемном расширении, что приводит к различным механизмам упрочнения.

Для футеровки камер сгорания или печей с рабочей температурой выше 1000 °С, содержащих водород (H₂) и оксид углерода (СО), используются грубокерамические тугоплавкие глиноземные материалы, которые в минералогическом отношении состоят преимущественно из альфа-Al₂O₃ (корунда) и проявляют необходимое низкое содержание диоксида кремния и железа. Хорошо известно, что как SiO₂, так и Fe₂O₃ нестабильны в таких восстановительных условиях. Следовательно, сырьевой основой для производства этих свободных от оксида иттрия материалов являются гранулированный синтетический расплавленный и/или спеченный корунд высокой чистоты, а также порошкообразный кальцинированный оксид алюминия.

Химически чистые высокообоженные корундовые брикеты прямой связки (>98 мас. % Al₂O₃) характеризуются высокой термической стойкостью и стабильностью, необходимой для эксплуатации под нагрузкой при повышенной температуре, которая измеряется в соответствии с нормами по огнеупорности под нагрузкой и ползучести при сжатии. Например, на этом основано типичное применение этих крупнозернистых керамических материалов в качестве внутренней футеровки («горячей поверхности») корпусов реакторов для производства синтез-газа. Однако, когда при высоких температурах присутствует восстановительная атмосфера, содержащая оксиды углерода, водород и, в частности, по меньшей мере временно, пар, оксид алюминия на поверхности кирпича химически восстанавливается до газообразных субоксидов алюминия и/или гидроксида алюминия, в результате чего, как известно, матрица связующего оксида алюминия в брикете подвергается преимущественному воздействию. Такое улетучивание глинозема характеризуется экспоненциальным ростом с ростом температуры выше 1100 °С, а максимальная температура горячей поверхности может достигать 1550 °С. Иллюстративные температуры горячей поверхности будут находиться в диапазоне 1200–1400 °С. Следовательно, наиболее сильный коррозионный эффект испарения возникает в верхней части корпуса реактора и может быть непосредственно измерен как потеря толщины или потеря веса корундового материала. В результате газообразные глиноземистые продукты мигрируют к более холодным участкам реактора и/или к более холодным поверхностям последующего технологического оборудования. Здесь они

осаждаются в виде оксида алюминия и образуют отложения, что, как известно, вызывает различные серьезные проблемы. В частности, отложения внутри реактора, работающего с неподвижным слоем катализатора, могут привести к преждевременной дорогостоящей остановке из-за закупорки путей потока. Кроме того, может возникнуть перепуск горячего газа через огнеупорную футеровку, что приведет к перегреву, что может поставить под угрозу безопасную эксплуатацию сосуда под давлением и привести к обширному и обширному ремонту.

В публикации заявки на патент США № 2019/0218151 предлагается, среди прочего, стабилизированный оксидом иттрия огнеупорный материал брикета из кубического циркония, который демонстрирует высокую химическую стойкость в восстанавливающих атмосферах горячего газа, содержащего пар. Содержание Al_2O_3 в грубокерамическом материале ограничено до только 0,05-6 мас.%, чтобы избежать преждевременного износа во время нанесения, при этом небольшое количество Al_2O_3 должно преимущественно способствовать образованию метастабильного тетрагонального ZrO_2 . Однако известно, что такие циркониевые материалы чрезвычайно дороже корундового брикета. Также нельзя исключить, что фаза кубического диоксида циркония в процессе эксплуатации хотя бы частично дестабилизируется, что сопровождается температурозависимым изменением объема, которое может привести к образованию критических трещин. Поэтому коммерческое использование этих материалов высокой плотности в качестве материала для внутренней облицовки кирпича не является жизнеспособным вариантом.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Настоящее изобретение в первую очередь направлено на создание Al_2O_3 -содержащего формованного и обожженного грубокерамического огнеупорного изделия, которое проявляет как высокую стойкость к восстанавливающим горячим газам, содержащим пар, так и высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах.

Другой задачей настоящего изобретения является предоставление способа получения и конкретного применения продукта.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1a - 3b показана микроструктура вариантов осуществления огнеупорного изделия.

На фиг. 4 показана потеря веса после длительного воздействия восстановительных

горячих газов, содержащих пар, вариантов осуществления огнеупорного изделия по сравнению с обычным корундовым брикетом высокой степени обжига и высокой чистоты.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Настоящее изобретение основано на неожиданном признании того, что стойкость грубокерамического огнеупорного изделия, содержащего Al_2O_3 , к восстанавливающим горячим газам, содержащим пар, может быть улучшена до значительного измеримого эффекта, когда связующая матрица обожженного изделия содержит по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 . Было обнаружено, что связующая матрица огнеупорного изделия согласно настоящему изобретению одновременно выполняет эффективную защитную функцию огнеупорного изделия от испарения оксида алюминия и преимущественно способствует высокой термостойкости и стабильности огнеупорного изделия.

Согласно настоящему изобретению предложено обожженное грубокерамическое огнеупорное изделие, которое имеет следующие характеристики:

- изделие имеет химический состав, согласно которому следующие оксиды присутствуют в следующих количествах соответственно:

Al_2O_3 : по меньшей мере 40.0 мас.%, Y_2O_3 : 2.0-57.0 мас.%, ZrO_2 : ниже 42.0 мас.%,

- связующая матрица изделия содержит по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

Для целей настоящего изобретения содержащий оксид иттрия смешанный оксид с кубической кристаллической структурой представляет собой тугоплавкий иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), или тугоплавкий полностью стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (Y-FSZ), или смесь обоих. YAG химически состоит из 42.9 мас.% Al_2O_3 и 57.1 мас.% Y_2O_3 , представляет собой Al_2O_3 -богатое соединение в бинарной системе Y_2O_3 - Al_2O_3 . YAG имеет высокую температуру плавления около 1900°C и коэффициент теплового расширения, аналогичный Al_2O_3 . Y-FSZ содержит около 8 мол. % (около 13 мас.%) Y_2O_3 и плавится при около 2680 °C.

YAG и Y-FSZ в качестве по меньшей мере частичного компонента связующей матрицы обнаруживаются на готовом огнеупорном изделии с помощью порошкового рентгеновского дифракционного анализа, например, с использованием метода Ритвельда,

и/или микроскопического исследования, например, тонких срезов, при необходимости также включая определенный химический состав изделия, например, измеренный по DIN EN ISO 12677.

В соответствии с настоящим изобретением было обнаружено присутствие дополнительных оксидов, которые могут присутствовать в огнеупорном изделии согласно настоящему изобретению помимо оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 и ZrO_2 , например, в виде сырья, могут оказывать негативное влияние на стойкость к воздействию содержащих пар восстановительных горячих газов и/или на горячие свойства. Они включают, например, SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и щелочи, общее содержание которых не должно превышать 1,5 мас.%, предпочтительно не должно превышать 1,0 мас.% в готовом изделии. Кроме того, следует учитывать, что HfO_2 присутствует в ZrO_2 , синтезированном из цирконовых песков, например, электроплавлением, с содержанием до 2 мас.%. При этом в предпочтительном варианте осуществления предусмотрено, что огнеупорное изделие согласно настоящему изобретению имеет химический состав, согласно которому сумма оксидов SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , щелочей и HfO_2 составляет самое большее 2.2 мас.%, предпочтительно самое большее 1.7 мас.%, например, как определено посредством DIN EN ISO 12677.

Соответственно, в качестве сырья для получения каркасного зерна продукта согласно настоящему изобретению используют гранулированный плавеный корунд высокой чистоты и/или спеченный корунд с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 98,5$ мас. %, предпочтительно > 99 мас. %, наиболее предпочтительно $> 99,5$ мас. %, и с размерами зерен, обычными для крупнозернистых керамических изделий, например, 0-1 мм и/или 1-5 мм. Зернистость определяют ситовым анализом, например, в соответствии с DIN 66165. Согласно некоторым неограничивающим вариантам осуществления, другие Al_2O_3 -содержащие гранулированные сырьевые материалы с вышеупомянутыми размерами зерен, например, спеченная и/или расплавленная шпинель, и/или спеченный и/или расплавленный YAG, и/или спеченные и/или расплавленные материалы системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 , также могут быть предусмотрены для каркасного зерна огнеупорного изделия, по меньшей мере частично.

Настоящее предложение также относится к способам получения огнеупорного продукта, включающему стадию предоставления связующей матрицы, содержащей по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

Согласно определенным неограничивающим вариантам осуществления YAG может быть введен в связующую матрицу огнеупорного изделия, например, посредством

реакции Al_2O_3 и Y_2O_3 в соответствующем соотношении смешивания на месте во время обжига огнеупорного изделия при температурах в диапазоне от 1500°C до 1800°C , предпочтительно от 1600°C до 1760°C . Реакция на YAG протекает через промежуточное образование $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM, моноклинический) и YAlO_3 (YAP, ромбический). В контексте изобретения образовавшийся на месте YAG был обнаружен уже при обжиге при более низкой температуре, например, 1400°C . Однако было обнаружено, что достаточно высокая термостойкость и стабильность обеспечивается, когда изделие согласно изобретению обжигают при вышеупомянутой более высокой температуре обжига.

Сырье иттрия доступно на рынке как синтетический продукт с высокой степенью чистоты, причем в контексте настоящего изобретения чистота означает соотношение содержания Y_2O_3 /суммы оксидов редкоземельных элементов ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TPEO}$). Y_2O_3 имеет кубическую структуру и плавится при температуре около 2410°C . Согласно изобретению используют порошок оксида иттрия, например, со степенью чистоты $>98,5\%$, предпочтительно $\geq 99\%$, наиболее предпочтительно $\geq 99,9\%$, при этом суммарное содержание редкоземельных примесей, таких как Fe, Al, Ca, SO_4^{2-} и Cl^- составляет менее $0,15$ мас.%. Средний размер зерна используемого порошка оксида иттрия составляет менее 63 мкм, предпочтительно менее 25 мкм и более предпочтительно менее 10 мкм, например, как измерено методом лазерной дифракции (значение d_{50}).

В качестве сырья Al_2O_3 для образования YAG предпочтение отдается использованию коммерчески доступного расплавленного оксида алюминия (расплавленный корунд), и/или спеченного оксида алюминия (спеченный корунд), и/или измельченного кальцинированного порошка глинозема, которые характеризуются содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99$ мас.%, в частности $> 99,5$ мас.%. При этом в контексте настоящего изобретения было обнаружено, что сырьевой материал Al_2O_3 может быть представлен в виде порошка с размером зерна менее $0,5$ мм, предпочтительно менее $0,1$ мм, и/или с зернистостью, обычной для грубокерамических изделий, например, $0-1$ мм и/или $1-5$ мм, при этом размеры прироста определяются ситовым анализом, например, в соответствии с DIN 66165. Неожиданно было обнаружено, что при обжиге формованного огнеупорного изделия оксид иттрия реагирует даже с более крупными зёрнами корунда на их поверхности, образуя YAG как часть связующей матрицы.

В соответствии с некоторыми неограничивающими вариантами осуществления Y-FSZ может быть получен в связующей матрице огнеупорного изделия посредством реакции предпочтительно коммерчески доступных моноклинных и/или тетрагональных порошков ZrO_2 и Y_2O_3 в соответствующей смеси на месте во время обжига огнеупорного

изделия при температурах в диапазоне от 1500°C до 1800°C, предпочтительно от 1650°C до 1760°C, причем ZrO_2 предпочтительно предоставляется в форме порошка с размером зерна менее 0,5 мм, предпочтительно менее 0,1 мм, что определяется, например, как проход через сито.

Согласно определенным неограничивающим вариантам осуществления смесь YAG и Y-FSZ может быть введена в связующую матрицу огнеупорного изделия посредством реакции Al_2O_3 , Y_2O_3 и ZrO_2 в соответствующем соотношении смешивания на месте во время обжига огнеупорного изделия при диапазоне температур от 1500°C до 1800°C, предпочтительно от 1650°C до 1760°C, с использованием сырья, как описано выше. В этом контексте было признано, что формирование YAG происходит только после завершения формирования Y-FSZ.

В контексте настоящего изобретения было обнаружено, что отдельно полученный (синтетический) YAG, например, с помощью твердофазной реакции, или отдельно синтетически полученный Y-FSZ, например, коммерчески доступный электросплавленный, или смесь того и другого можно получить по меньшей мере пропорционально в связующей матрице огнеупорного изделия, при использовании в качестве сырья, предпочтительно в форме порошка с размером зерна менее 0,5 мм, предпочтительно менее 0,1 мм, определяемым, например, прохождением через сито.

Согласно определенным неограничивающим вариантам осуществления YAG можно получить отдельно, например, путем смешивания порошков оксида иттрия и оксида алюминия видов, описанных выше, в подходящем соотношении, например, стехиометрическом, с добавлением подходящего органического прессующего и/или связующего агента, такого как в виде сульфонов лигнина или восковой эмульсии, необязательно в сочетании с водой, с образованием прессуемой композиции. За этим следует процесс формования, например, одноосное прессование или экструзия, за которым следует обжиг формованного и высушенного изделия при температуре выше 1400°C, предпочтительно выше 1450°C. Размеры обожженного фасонного изделия следует выбирать таким образом, чтобы после дробления, просеивания и, при необходимости, помола можно было получить желаемый максимальный размер зерна.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения отдельно полученный YAG может быть представлен, по меньшей мере частично, в виде каркасного зерна, содержащего Al_2O_3 , при использовании в качестве сырья с зернистостью, обычной для грубокерамических изделий, например, 0,1-1 мм и/или 1-5 мм, как определено, например, ситовым анализом.

Согласно настоящему изобретению содержащее Al_2O_3 зерно, имеющее вышеупомянутые размеры зерна, смешивают со смесью компонентов, образующих YAG и/или Y-FSZ, соответственно с порошкообразным YAG и/или Y-FSZ, и с временным связующим или смесью связующих, например, органическим связующим, таким как сульфонаты лигнина и декстрин, и при необходимости с водой. Временное связующее и воду можно добавлять в необходимых пропорциях, в частности в таких пропорциях, чтобы приготовленная партия (смесь) имела влажную рассыпчатую консистенцию. Грубокерамической смеси придают форму брикета. Для формования могут быть использованы различные хорошо известные процессы, посредством которых, в частности, необходимо учитывать сложность желаемой геометрической формы и количество частей, подлежащих формованию ("Handbook of Refractory Materials", op. cit.). Когда применимо, формованное изделие можно еще высушить перед обжигом, например, в сушилке. Затем брикет обжигают при температурах в диапазоне от 1500°C до 1800°C , предпочтительно от 1650°C до 1760°C . Обжиг предпочтительно можно проводить в течение времени от 4 до 12 часов при вышеупомянутых температурах обжига.

Изделие согласно настоящему изобретению предпочтительно используют в печах реформинга, таких как установки вторичного парового реформинга, реакторах или сосудах с восстановительной атмосферой. В этом отношении задачей настоящего изобретения также является использование продукта согласно настоящему изобретению в качестве футеровочного материала для установок газификации, в частности, в качестве футеровочного материала для резервуара для производства синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, при температурах выше 1000°C .

Кроме того, задачей настоящего изобретения является создание резервуара для производства синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, при температуре выше 1000°C , который, по меньшей мере, частично облицован продуктом согласно настоящему изобретению, например, в виде стенового брикета и/или в качестве перегородки между зоной горения и каталитической зоной.

Кратко, признаками настоящего изобретения являются:

1. Формованное и обожженное грубокерамическое огнеупорное изделие, содержащее

(a) химическую композицию, имеющую содержание Al_2O_3 : по меньшей мере 40 мас.%, Y_2O_3 : 2.0-57 мас.%, ZrO_2 : ниже 42.0 мас.%, и

(b) связующую матрицу, содержащую по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 -

$Y_2O_3-ZrO_2$.

2. Огнеупорное изделие согласно признаку 1, где содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической кристаллической структурой тройной системы представляет собой иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$).

3. Огнеупорное изделие согласно признаку 1, где содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической кристаллической структурой представляет собой полностью стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония или смесь полностью стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония и $Y_3Al_5O_{12}$.

4. Огнеупорное изделие согласно любому из признаков 1 - 3, где сумма оксидов SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , щелочей и HfO_2 , дополнительно содержащихся в изделии, составляет самое большее 2.2 мас.%, предпочтительно самое большее 1.7 мас.%.

5. Огнеупорное изделие согласно любому из признаков 1 - 4, где химическая композиция содержит по меньшей мере 60 мас.% Al_2O_3 .

6. Огнеупорное изделие согласно любому из признаков 1 - 5, где химическая композиция содержит от 2.0 до 25 мас.% Y_2O_3 .

7. Способ получения формованного и обожженного грубокерамического огнеупорного изделия, содержащего химическую композицию, имеющую содержание Al_2O_3 : по меньшей мере 40 мас.%, Y_2O_3 : 2.0-57 мас.%, ZrO_2 : ниже 42.0 мас.%, причем способ включает стадию:

предоставления связующей матрицы, содержащей по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$.

8. Способ согласно признаку 7, где Y_2O_3 для получения содержащего оксид иттрия кристаллического смешанного оксида имеет степень чистоты $>98.5\%$, как например, $>99\%$ или, как например, 99.9% Y_2O_3 /общая сумма оксидов редкоземельных элементов.

9. Способ согласно признаку 7 или 8, где сырьевая смесь содержит гранулированный электрокорунд высокой чистоты и/или спеченный корунд с содержанием $Al_2O_3 > 98,5$ мас.%, предпочтительно > 99 мас.%, наиболее предпочтительно > 99.5 мас.%, и с зернистостью 0-1 мм и/или 1-5 мм.

10. Способ согласно любому из признаков 7 - 9, где связующая матрица формируется путем обжига сырьевой смеси после формования сырьевой смеси.

11. Способ согласно любому из признаков 7 - 10, где средний размер зерна в Y_2O_3 составляет менее 63 мкм, как например, менее 25 мкм или, как например, менее 10

мкм.

12. Применение продукта согласно любому из признаков 1 - 6 в качестве огнеупорного материала, подвергающегося воздействию восстанавливающей атмосферы.

13. Сосуд для производства газов, обогащенных водородом и монооксидом углерода, содержащий изделие по любому из пп. 1 - 6.

Следующие примеры и чертежи представлены с целью иллюстрации и не предназначены для ограничения объема охраны настоящего изобретения.

Примеры

Содержание порошкообразного и гранулированного сырья, применяемого для получения примеров, и обычного сравнительного глиноземного брикета (эталон) указано в Таблице 1. Применяемый порошок оксида иттрия имел средний размер зерна (d_{50}) около 5 мкм и чистоту ($Y_2O_3/TREO$) 99,99%. Гомогенное смешивание компонентов с дополнительным около 0,8 мас.% сульфоната лигнина и около 2,2 мас.% воды добавляли в интенсивном смесителе. Полученные таким образом влажные рассыпчатые смеси прессовали при формовочном давлении около 80 МПа с получением брикета объемом около 4300 см³ (высота брикета около 15 см). После высыхания при около 110°C до постоянной массы, высушенный брикет обжигали при температуре 1720°C в течение 6 часов.

Определенные свойства обожженных брикетов представлены в таблице 1. Содержание YAG и Y-FSZ определяли методом рентгенофазового анализа, включая химический анализ. Объемную плотность и кажущуюся пористость измеряли согласно DIN EN 993-1, холодную прочность согласно DIN EN 993-5 и, как меру термостойкости и стабильности, ползучесть при сжатии согласно DIN EN 993-9.

Таблица 1

Пример		1	2	3	4	5	6	Эталон
Смесь (мас.%)	Расплавленный оксид алюминия 1-3 мм	45	45	45	45	45	42.5	45
	Расплавленный оксид алюминия 0-1 мм	40	40	40	40	40	27.5	40
	Кальцинировать	6.4	3.3	---	---	---	---	15

	глинозем	0-0.1	мм						
	Оксид иттрия	0-0.1	мм	8.6	11.8	15	5.8	2.1	---
	Моноклинический ZrO ₂			---	---	---	9.2	12.9	---
		0-0.1	мм						
	Y-FSZ	0-0.1	мм	---	---	---	---	---	30
Свойства	YAG		(мас.%)	15.1	20.7	26.3	7.7	---	---
	Y-FSZ		(мас.%)	---	---	---	10.6	15	30
	Al ₂ O ₃		(мас.%)	90.9	87.7	84.5	84.5	84.5	69.9
	Y ₂ O ₃		(мас.%)	8.6	11.8	15.0	5.8	2.1	3.9
	ZrO ₂		(мас.%)	---	---	---	8.9	12.4	25.1
	∑SiO ₂ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , щелочи, HfO ₂		(мас.%)	0.4	0.3	0.3	0.7	0.8	0.9
	Насыпная плотность		(г/см ³)	3.26	3.25	3.24	3.30	3.28	3.40
	Кажущаяся пористость		(%)	18.8	19.9	20.6	19.9	20.5	22.4
	Холодная прочность		(МПа)	50	70	72	61	50	37
	Ползучесть при 1550 °С, нагрузка 0.2 МПа,		Z ₅₋₂₅ (%)	-	-	-	-	-	-
				0.19	0.19	0.09	0.10	0.21	0.15
									- 0.21

Было обнаружено, что обожженные брикеты согласно настоящему изобретению демонстрируют превосходные характеристики ползучести (значение Z_{5-25} , деформация в течение периода испытаний от 25 до 5 часов), которые по меньшей мере равны брикету обычного корунда высокой степени обжига и высокой чистоты (эталон).

На фиг. 1*a* и 1*b* показана микроструктура примера 1 согласно настоящему изобретению, на фиг. 2*a* и 2*b* показана микроструктура примера 4 согласно настоящему изобретению и на фиг. 3*a* и 3*b* показана микроструктура примера 6 согласно настоящему изобретению. Можно увидеть каркасное зерно (100), связующую матрицу (101), содержащую YAG (102), или Y-FSZ (103), или и то, и другое, а также открытые поры (104).

Для количественной оценки улучшенной устойчивости к восстанавливающим

горячим газам, содержащим пар, водород и оксиды углерода, брикеты согласно настоящему изобретению, изготовленные, как описано в примерах 1 - 6, подвергали сравнительному практическому испытанию в камере сгорания сосуда промышленного производства синтез-газа с использованием каталитического процесса в течение около 7 месяцев. Максимальная температура нанесения составляла около 1200°C. В качестве сравнительного материала применяли обычный корундовый брикет высокой чистоты, изготовленный, как описано выше (эталон). Масса всех испытуемых брикетов измеряли до и после испытания и определяли соответствующую процентную потерю массы. На основании этого сравнительный процент потери масса (CWL) рассчитывали по следующему уравнению:

$$CWL (\%) = (\text{потеря массы примера} (\%) \cdot 100 \%) / (\text{потеря массы эталона} (\%)).$$

Результаты приведены в таблице 2 и также проиллюстрированы графиком на фиг.

4.

Таблица 2

Пример	1	2	3	4	5	6	Эталон
Сравнительная потеря массы (%)	60.2	52.5	40.1	59.4	74.6	48.7	100

Результаты, приведенные в таблице 2, отражают явное превосходство изделия согласно настоящему изобретению над высокочистыми корундовыми брикетами по стойкости к воздействию горячих газов, содержащих пар, водород и оксиды углерода. Что касается примеров 4-6, то связанную с испытанием дестабилизацию фазы кубического диоксида циркония обнаружить не удалось.

Также неожиданно было обнаружено, что теплопроводность изделия согласно настоящему изобретению заметно ниже, чем у имеющихся в продаже корундовых брикетов, что, помимо прочего, положительно влияет на энергосбережение.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Формованное и обожженное грубокерамическое огнеупорное изделие, содержащее

(а) химическую композицию, имеющую содержание Al_2O_3 : по меньшей мере 40 мас.%, Y_2O_3 : 2.0-57 мас.%, ZrO_2 : ниже 42.0 мас.%, и

(б) связующую матрицу, содержащую по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

2. Огнеупорное изделие по п. 1, где содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической кристаллической структурой тройной системы представляет собой иттрий-алюминиевый гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

3. Огнеупорное изделие по п. 1, где содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической кристаллической структурой представляет собой полностью стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония или смесь полностью стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

4. Огнеупорное изделие по любому из пп. 1 - 3, где сумма оксидов SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , щелочей и HfO_2 , дополнительно содержащихся в изделии, составляет самое большее 2.2 мас.%, предпочтительно самое большее 1.7 мас.%.

5. Огнеупорное изделие по любому из пп. 1 - 4, где химическая композиция содержит по меньшей мере 60 мас.% Al_2O_3 .

6. Огнеупорное изделие по любому из пп. 1 - 5, где химическая композиция содержит от 2.0 до 25 мас.% Y_2O_3 .

7. Способ получения формованного и обожженного грубокерамического огнеупорного изделия, содержащего химическую композицию, имеющую содержание Al_2O_3 : по меньшей мере 40 мас.%, Y_2O_3 : 2.0-57 мас.%, ZrO_2 : ниже 42.0 мас.%, причем способ включает стадию:

обеспечения связующей матрицы, содержащей по меньшей мере содержащий оксид иттрия кристаллический смешанный оксид с кубической модификацией тройной системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

8. Способ по п. 7, где Y_2O_3 для получения содержащего оксид иттрия кристаллического смешанного оксида имеет степень чистоты $>98.5\%$, как например, $>99\%$ или, как например, 99.9% Y_2O_3 /общая сумма оксидов редкоземельных элементов.

9. Способ по п. 7 или 8, где сырьевая смесь содержит гранулированный электрокорунд высокой чистоты и/или спеченный корунд с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 98,5$

мас.%, предпочтительно > 99 мас.%, наиболее предпочтительно > 99.5 мас.%, и с зернистостью 0-1 мм и/или 1-5 мм.

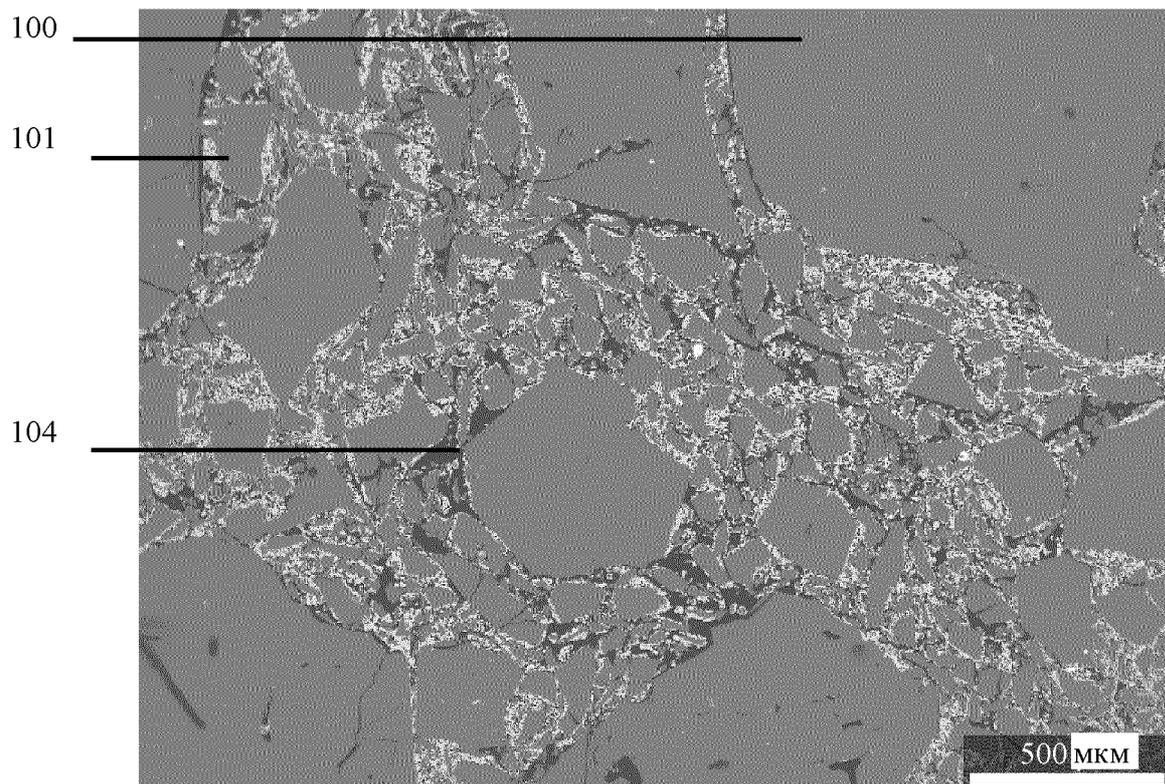
10. Способ по любому из пп. 7 - 9, где связующая матрица формируется путем обжига сырьевой смеси после формования сырьевой смеси.

11. Способ по любому из пп. 7 - 10, где средний размер зерна Y_2O_3 составляет менее 63 мкм, как например, менее 25 мкм или, как например, менее 10 мкм.

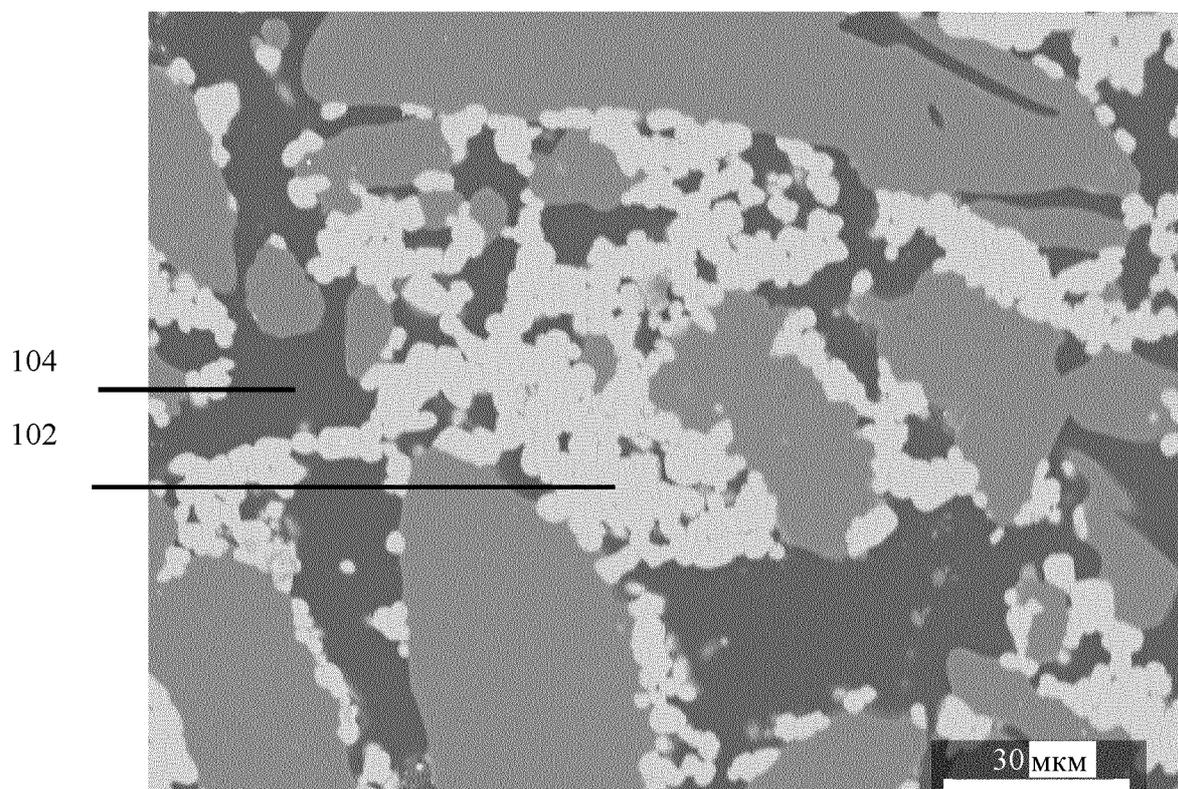
12. Применение продукта по любому из пп. 1 - 6 в качестве огнеупорного материала, подвергающегося воздействию восстанавливающей атмосферы.

13. Сосуд для производства газов, обогащенных водородом и монооксидом углерода, содержащий изделие по любому из пп. 1 - 6.

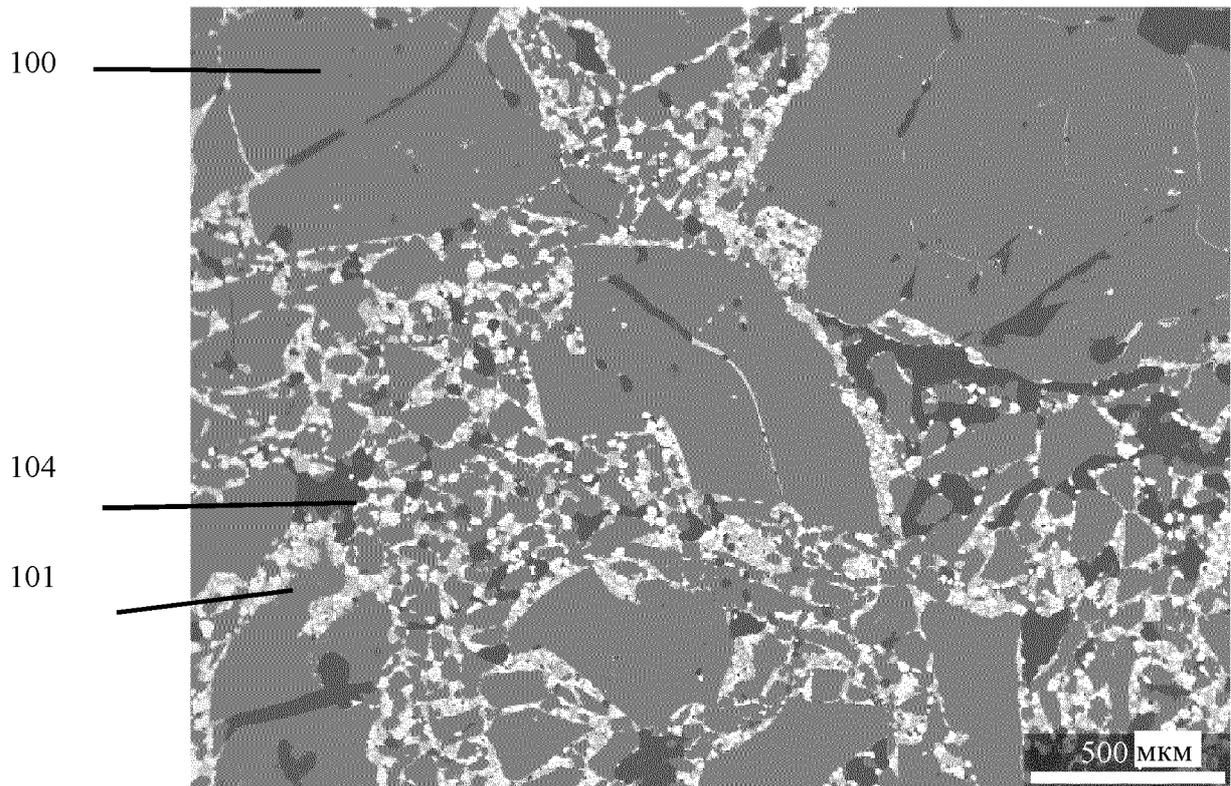
1/4



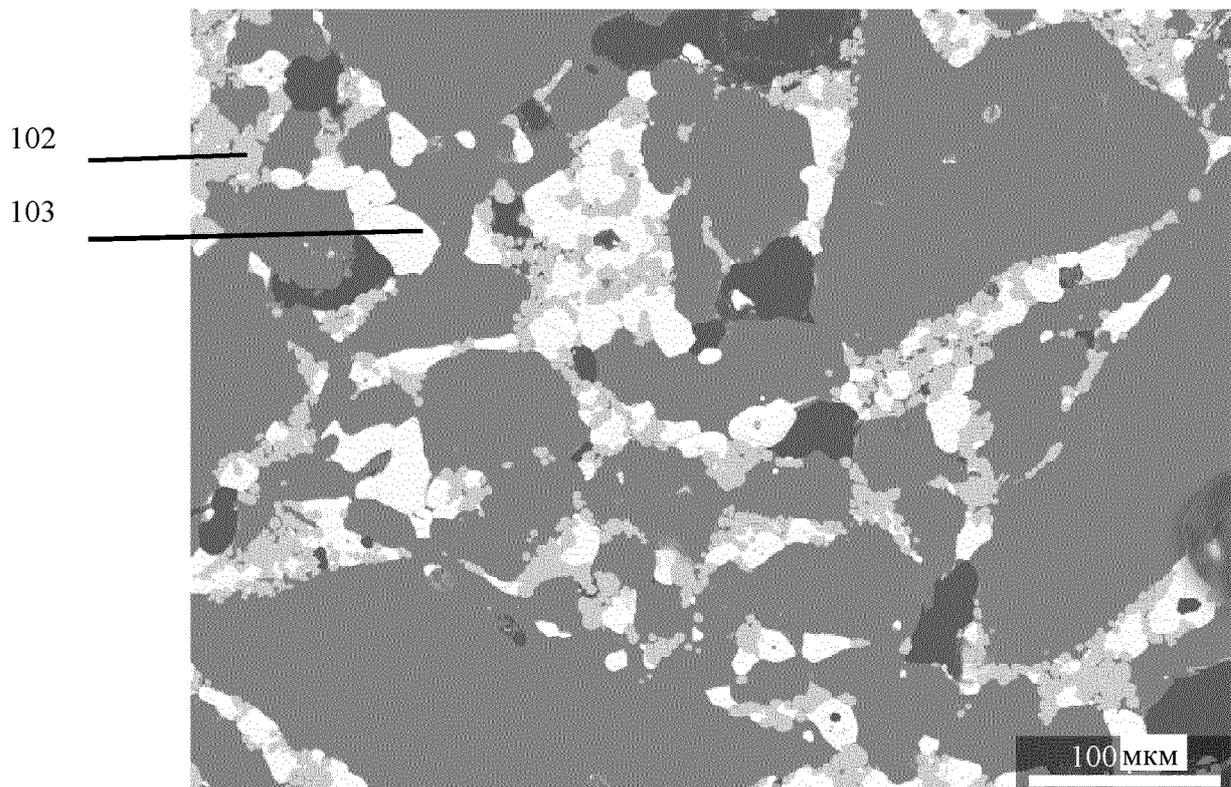
Фиг. 1а



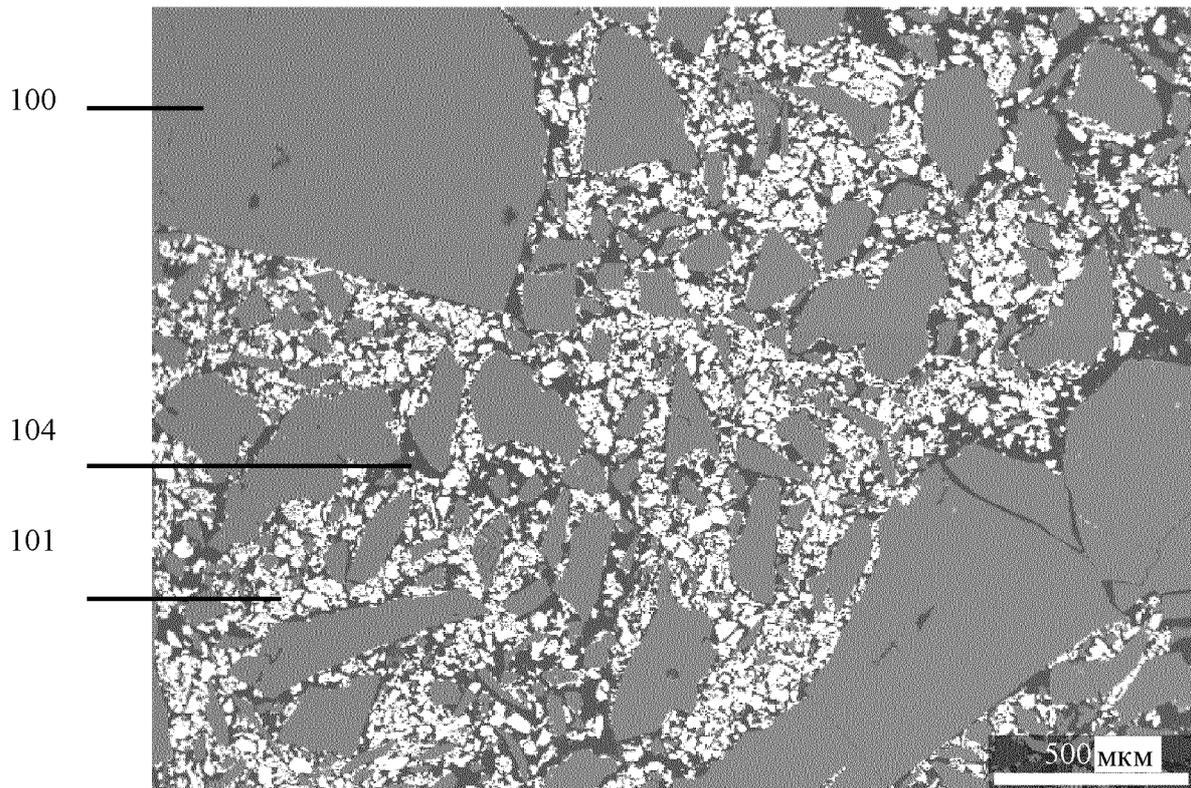
Фиг. 1б



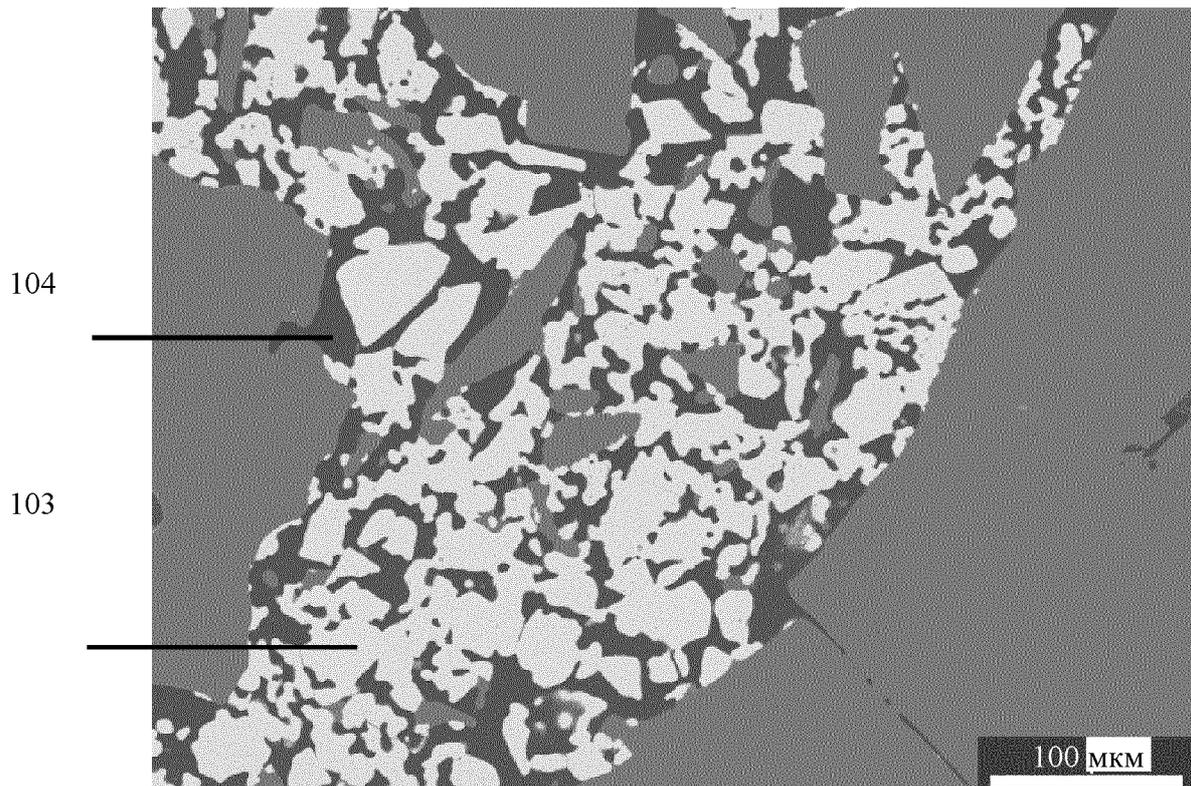
Фиг. 2а



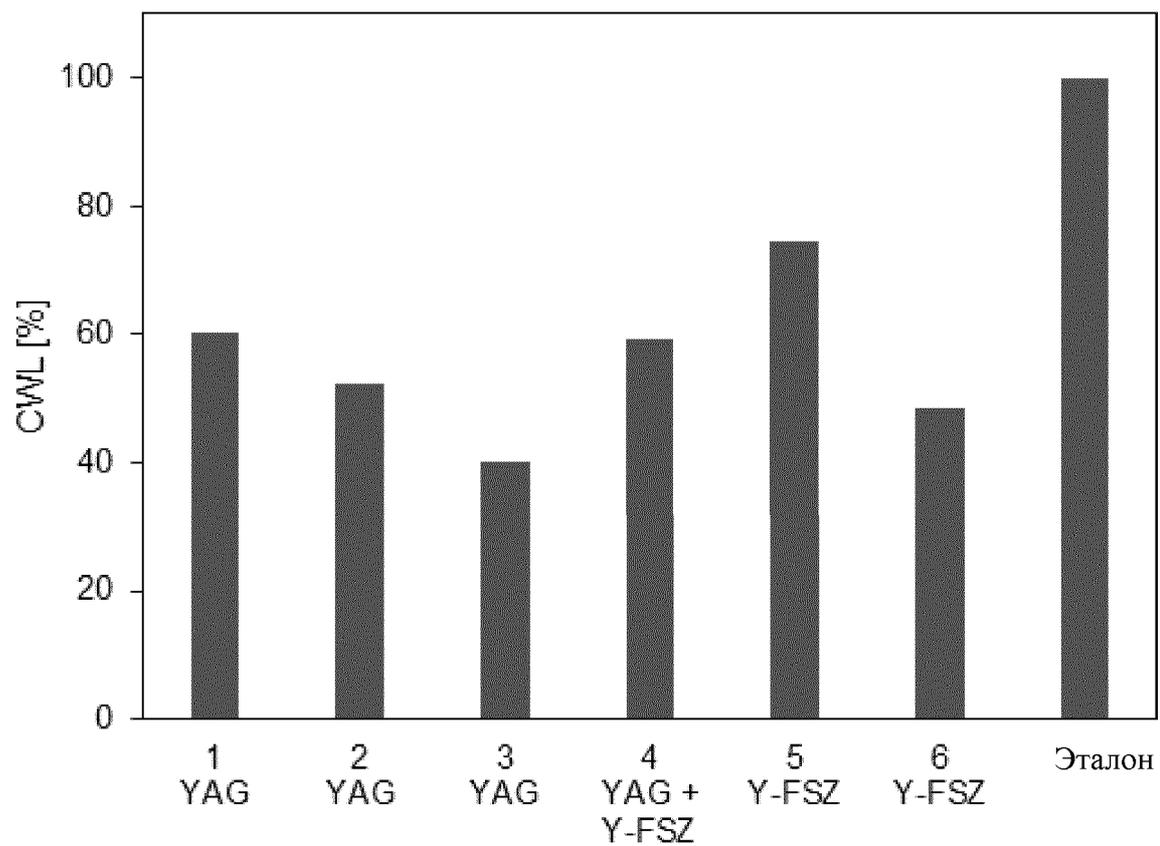
Фиг. 2б



Фиг. 3а



Фиг. 3б



Фиг. 4