



NORGE

[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 148593

[C] (45) **PATENT MEDDELT**
8. NOV. 1983

(51) Int. Cl.³ C 04 B 43/00

(21) Patentsøknad nr. 794139

(22) Inngitt 18.12.79

(24) Løpedag 18.12.79

(41) Alment tilgjengelig fra 23.06.80

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 01.08.83

(30) Prioritet begjært 20.12.78, Forbundsrepublikken Tyskland, nr.
P 28 54 984

(54) Oppfinnelsens benevnelse Agglomererte varmesoliserende partikkelblandinger
av uorganisk materiale, fremgangsmåte ved fremstilling
derav og anvendelse derav.

(71)(73) Søker/Patenthaver CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH,
Zielstattstrasse 20,
D-8000 München 70,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner GÜNTER KRATEL, Durach-Bechen,
HANS KATZER, München,
STEPHAN LOSKOT, Kempten,
WILFRIED LANG, Sulzberg,
KLAUS WEIS, München,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen

Oppfinnelsen angår agglomererte blandinger av høydispergerte metalloxyder og blakningsmidler, en fremgangsmåte ved fremstilling derav og anvendelse av disse blandinger i varmeisolerende produkter.

Blandinger av høydispergerte metalloxyder og uorganisk, findelt materiale er tidligere blitt beskrevet. Således er en isoleringsplate kjent fra tysk utlegningsskrift nr. 2036124 som består av et partikkelformig isoleringsmateriale som er blitt fremstilt ved intim blanding av en silikaaerogel, et blakningsmiddel og eventuelt et fiberformig materiale. Disse blandinger fremstilles ved intens omrøring av de enkelte blandingskomponenter under forholdsvis høyt energiforbruk. Til tross for dette lykkes det ved denne mekaniske blandingsprosess bare ufullstendig å finfordele de enkelte blandingsbestanddeler med hverandre. Varmeisoleringsplater som er fremstilt fra disse blandinger, kan bare formes til plater med brukbare fasthetsegenskaper ved anvendelse av høye pressetrykk. Disse isoleringsplater som bare består av mekanisk blandede komponenter, oppviser manglende holdbarhet ved lengre tids anvendelse.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe blandinger av flammehydrolyserte, høydispergerte metalloxyder og uorganiske blakningsmidler eventuelt i nærvær av bindemidler og som oppviser en bedre fordeling av de enkelte blandingskomponenter med hverandre og kan fremstilles uten sterk mekanisk omrøring.

Det tas således ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe et findelt, uorganisk materiale som er egnet for fremstilling av varmeisoleringsplater med gode mekaniske egenskaper.

Oppfinnelsen angår således agglomererte varmeisolerende partikkelblandinger som er særpregede ved at de består av

1. 30-95 vekt% av ved flammehydrolyse fremstilte høydispergerte metalloxyder, fortrinnsvis høydispergert siliciumdioxid alene eller i blanding med eller i form av blandingsoxyder med ett eller flere andre ved flammehydrolyse fremstilte metalloxyder, og

2. 5-70 vekt% uorganiske blakningsmidler som oppviser minst ett adsorpsjonsmaksimum innen området 1,5-10 μ m og er valgt fra gruppen uorganiske oxyder og blandingsoxyder, carbider og nitriden.

Oppfinnelsen angår dessuten en fremgangsmåte ved fremstilling av disse blandinger, og fremgangsmåten er særpreget ved at det uorganiske blakningsmiddel tilsettes til metalloxydet ved at det uorganiske blakningsmiddel kontinuerlig og i det tilsiktede blandingsforhold tilføres til det allerede flammehydrolyserte metalloxyd i den første tredjedel av et agglomereringsapparat og agglomereres inn i metalloxydet i agglomereringstrinnet for metalloxydet som følger etter flammehydrolysen, eller ved at det uorganiske blakningsmiddel kontinuerlig og i det tilsiktede blandingsforhold tilføres til forbrenningssonen ved fremstillingen av de flammehydrolyserte metalloxyder.

Oppfinnelsen angår også anvendelse av partikkelblandinger i mekanisk fortettet volumtilstand i varmeisolasjonsprodukter, eventuelt i forbindelse med opp til 5 vekt% bindemidler.

Det er overraskende at de ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte fremstilte agglomererte blandinger sammenlignet med vanlige blandinger som er blitt fremstilt under høy mekanisk innsats, hyppig oppviser fordeler hva gjelder fastheten for det formede varmeisoleringsmateriale. Det kan dessuten fastslås at ved anvendelse av den samme andel av uorganisk blakningsmiddel i den høydispergerte metalloxydgrunnmasse som er blitt fremstilt ved flammehydrolyse, fås bedre varmeisoleringssegenskaper sammenlignet med teknikkens stand.

De ifølge oppfinnelsen agglomererte blandinger utmerker seg overfor de blandinger som ifølge teknikkens stand er blitt fremstilt ved intensiv blanding av de enkelte komponenter, derved at de oppviser en høyere fordelingsgrad for de enkelte komponenter i hverandre selv om blandingerne ifølge oppfinnelsen er blitt fremstilt med en lavere mekanisk innsats. Fremstillingen av flammehydrolyserte metalloxyder er kjent for fagmannen. Denne utføres vanligvis ved at flyktige hhv. fordampbare metallforbindelser inn-

føres i en antennelsesflamme som brenner i et lukket kammer, og i flammen omsettes til høydispergerte metalloxyder. Metalloxydene som dannes i en ytterst findelt form og er suspendert i forbrenningsgassene som dannes, agglomereres derefter i et agglomereringsapparat til et partikkelagglomerat, hvorved volumtettheten øker. På det tidspunkt da de findelte metalloxyder dannes, dvs. før agglomereringen i agglomereringsapparatet, oppviser de findelte metalloxyder egenskaper som hittil ikke er blitt tatt hensyn til. Egnede agglomereringsapparater er f.eks. sykloner, rør-bend eller rør med avbøyningsinnretninger.

Flammehydrolyserte, høydispergerte metalloxyder fremstilles teknisk i store mengder. Slike metalloxyder er f.eks. siliciumdioxyd, aluminiumoxyd, titanoxyd og ofte også zirkoniumoxyd. Den største betydning turde vel i denne sammenheng siliciumdioxyd ha i ren form hhv. i form av blandinger av siliciumdioxyd med andre av de nevnte metalloxyder hhv. i form av blandingsoxyder av siliciumdioxyd og de ovennevnte metalloxyder.

Som uorganiske blakningsmidler som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, kan f.eks. ilmenitt, titandioxyd, siliciumcarbid, jern(II) jern(III)-blandingsoxyder, kromdioxyd, zirkoniumoxyd, mangandioxyd eller jernoxyd nevnes.

Disse uorganiske blakningsmidler eller nærmere bestemt midler som gjør blandingen ifølge oppfinnelsen uklare, oppviser et absorpsjonsmaksimum mellom 1,5 og 10 μ m innen det infrarøde område. Det er i denne forbindelse uten betydning om absorpsjonen innen dette område oppviser enkelte maksima eller en kontinuerlig, fullstendig absorpsjon. For anvendelsen av de agglomererte blandinger ifølge oppfinnelsen vil en fagmann for oppnåelse av høye fastheter anvende slike blakningsmidler alene eller i blanding med hverandre som oppviser en anisotropisk, geometrisk form, som f.eks. fiber- eller bladstruktur.

Den foreliggende fremgangsmåte ved fremstilling av disse agglomererte blandinger består i at de uorganiske blakningsmidler kontinuerlig og i det tilsiktede blandingsforhold umiddelbart etter fremstillingen av det flammehydrolyserte metalloxyd tilføres til det område hvor de flammehydrolyserte metalloxyder fremdeles foreligger i form av primærpartikler. Dette utføres i den første tredjedel av agglomereringsapparatet, hvori det flammehydrolyserte metalloxyd fremdeles foreligger som primærpartikler med aktiv overflate. Det er selvfølgelig også mulig å bringe blakningsmidlet inn i produktstrømmen allerede foran agglomereringsapparatet, men det må da sørges for at når oxydasjonsømfintlige, uorganiske blakningsstoffer tilføres, må tilførselsstedet velges slik at ingen uheldige sekundærreaksjoner vil kunne oppstå. Som regel tilføres blakningsmidlet til den første tredjedel av agglomereringsapparatet. Tilførselen kan utføres f.eks. ved anvendelse av en doseringsinnretning, hvorved blakningsmidlet eventuelt under overtrykk innføres som støv i agglomererings-systemet hhv. blandes med metalloxydprimærpartiklene i agglomereringsapparatet ved hjelp av enkle statiske eller mekanisk bevegede omrøringsinnretninger. Ved slutten av agglomeringsstrekningen kan ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte et produkt fjernes som hva gjelder de blandede komponenters fordelingsgrad er tydelig forskjellig fra produkter som er blitt fremstilt ganske enkelt ved mekanisk blanding av flammehydrolyserte metalloxydferdigprodukter og blakningsmidler.

Blandingen ifølge oppfinnelsen anvendes spesielt som varmeisoleringsmateriale. Det går da frem på den måte at det koagglomererte, avsyrede og tørkede produkt som fjernes fra agglomereringsapparatet, fortettes på vanlig måte, eventuelt under vakuum, og derefter formes til formlegemer under anvendelse av mekaniske trykk. Slike formlegemer er f.eks. plater, terninger, parallelepipeder eller kuler. Trykkene er vanligvis 5-15 bar, idet høyere pressetrykk ikke er utelukket. Dessuten kan det ofte være fordelaktig å tilsette bindemidler som kan være uorganiske eller organiske. Slike bindemidler er f.eks. uorganiske oxyder som kan tilsettes i en mengde av opp til 5 vekt% og som er istand til å klebe metalloxydene og blakningsmidlene til hverandre under dannelsen av f.eks. glasslignende strukturer. Det bør dessuten bemerkes at organiske bindemidler kan tilsettes for å forbedre de formede romlegemers

råstruktur.

Eksempel 1

I et forsøksanlegg med en kapasitet pr. time av 10 kg SiO_2 ble høydispergert siliciumdioxid fremstilt pyrolytisk fra SiCl_4 på kjent måte. Den spesifikke overflate ifølge BET ble regulert til $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Ilmenittpulver med betegnelsen "IL F", en BET = $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ og en romvekt = 1133 g/l ble via en doseringsskrue innført i primærpartikkelstrømmen før agglomereringsbanen med en slik doseringsmengde pr. tidsenhet at det agglomererte produkt fikk et ilmenittinnhold av 15%. Temperaturen i avgasstrømmen var da ca. 350°C . Etter at koagbmereringen var over, ble produktet fraskilt i en syklon. Det faste materiale ble derefter avsyret ved 600°C i et hvirvelskikt.

Ilmenittkonsentrasjonen ble gravimetrisk bestemt ved at prøvene ble avrøket med flussyre og under hensyntagen til vekt-tapet for ren ilmenitt ved denne behandling.

For fremstilling av pressede plater ble 50 g av koagglomeratet fylt i en sylinder (10,7 cm diameter, vakuumtilkobling ved bunn-platen). Koagglomeratet ble under evakuering presset til en tykkelse av 2 cm. Pressetrykket var 150 N/cm^2 .

Varmeledningsevnen ble bestemt i overensstemmelse med varme-trådmotoden (DIN 51046, del 1).

De pressede platers trykkfasthet ble bestemt i overensstemmelse med DIN 53456.

Resultat: Varmeledningstall (λ) = $0,028 \text{ (W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
Kuletrykkhardhet (H) = $153 \text{ (N/cm}^2)$

Eksempel 2

Den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at ilmenitten ble tilsatt i en slik mengde at det koagglomererte produkt inneholdt 45% ilmenitt.

Resultat: Varmeledningstall (λ) = $0,021 \text{ (W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
Kuletrykkhardhet (H) = $125 \text{ (N/cm}^2)$

Eksempel 3

Den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at istedenfor ilmenitt ble titandioxyd av kvalitet "Bayer Titan A" med $BET = 8,1 \text{ m}^2/\text{g}$ og en romvekt = 584 g/l tilsatt i en slik mengde at det koagglomererte produkt inneholdt 15% TiO_2 .

Resultat: Varmeledningstall (λ) = $0,024 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Kuletrykkhardhet (H) = $95 \text{ (N/cm}^2\text{)}$

Eksempel 4

Den i eksempel 1 angitte fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at istedenfor ilmenitt ble bornitrid med handelsbetegnelsen "BN-S", en $BET = 15,8 \text{ m}^2/\text{g}$, en romvekt = 420 g/l og inneholdende 0,17 vekt% B_2O_3 tilsatt i en slik mengde at det koagglomererte produkt inneholdt 14% BN.

Resultat: Varmeledningstall (λ) = $0,028 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Kuletrykkhardhet (H) = $65 \text{ (N/cm}^2\text{)}$

Sammenligningseksempel 1

15 g ilmenittpulver med handelsbetegnelsen "IL F", en $BET = 8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ og en romvekt = 1133 g/l ble blandet i en porselensskål med 10 g høydispergert siliciumdioxyd med handelsbetegnelsen "HDK T 30", en $BET = 300 \text{ m}^2/\text{g}$ og en romvekt = 5070 g/l ved omrøring og gnidning. Blandingen ble tilført til 75 g HDK gjennom en metallsikt med en maskebredde av 1,5 mm og omrørt. Denne blanding ble derefter blandet ytterligere to ganger gjennom metallsikten under stadig omrøring. En optisk homogen blanding ble dannet. For fremstilling av pressede plater ble 50 g av blandingen som inneholdt 15% ilmenitt, fylt i en metallsylinder (diameter 10,7 cm, vakuumentilkobling ved bunnplaten). Pulveret ble under evakuering presset til en tykkelse av 2 cm. Pressetrykket var 93 N/cm^2 . Platens varmeledningsevne ble bestemt i overensstemmelse med varme-trådmetoden (DIN 51046, del 1). Den pressede plates trykkfasthet ble bestemt i overensstemmelse med DIN 53456.

Resultat: Varmeledningstall (λ) = $0,032 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Kuletrykkhardhet (H) = $110 \text{ (N/cm}^2\text{)}$

Sammenligningseksempel 2

Den i sammenligningseksempel 1 angitte fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at blandingen inneholdt 45% ilmenitt.

Resultat: Varmeledningstall (λ) = 0,025 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Kuletrykkhardhet (H) = 50 (N/cm^2)

Sammenligningseksempel 3

Den i sammenligningseksempel 1 angitte fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at istedenfor ilmenitt ble titandioxyd med handelsbetegnelsen "Bayer Titan A", en BET = 8,1 m^2/g og en romvekt = 584 g/l tilsatt i en slik mengde at blandingen inneholdt 15% TiO_2 .

Resultat: Varmeledningstall (λ) = 0,035 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Kuletrykkhardhet (H) = 125 N/cm^2

Sammenligningseksempel 4

Den i sammenligningseksempel 1 angitte fremgangsmåte ble gjentatt, men med den forandring at istedenfor ilmenitt ble bournitrid med handelsbetegnelsen "BN-S", en BET = 15,8 m^2/g , en romvekt = 420 g/l og inneholdende 0,17 vekt% B_2O_3 anvendt i en slik mengde at blandingen inneholdt 14% BN.

Resultat: Varmeledningstall (λ) = 0,037 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Kuletrykkhardhet (H) = 122 (N/cm^2)

P a t e n t k r a v

1. Agglomererte varmeisolerende partikkelblandinger, k a r a k t e r i s e r t v e d at de består av
 1. 30-95 vekt% av ved flammehydrolyse fremstilte høydispergerte metalloxyder, fortrinnsvis høydispergert siliciumdioxid alene eller i blanding med eller i form av blandingsoxyder med ett eller flere andre ved flammehydrolyse fremstilte metalloxyder, og
 2. 5-70 vekt% uorganiske blakningsmidler som oppviser minst ett adsorpsjonsmaksimum innen området 1,5-10 μ m og er valgt fra gruppen uorganiske oxyder og blandingsoxyder, carbider og nitriden.
2. Fremgangsmåte ved fremstilling av agglomererte partikkelblandinger ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det uorganiske blakningsmiddel tilsettes til metalloxydet ved at det uorganiske blakningsmiddel kontinuerlig og i det tilsiktede blandingsforhold tilføres til det allerede flammehydrolyserte metalloxyd i den første tredjedel av et agglomereringsapparat og agglomereres inn i metalloxydet i agglomereringstrinnet for metalloxydet som følger etter flammehydrolysen, eller ved at det uorganiske blakningsmiddel kontinuerlig og i det tilsiktede blandingsforhold tilføres til forbrenningssonen ved fremstillingen av de flammehydrolyserte metalloxyder.
3. Anvendelse av partikkelblandingen ifølge krav 1 i mekanisk fortettet volumtilstand i varmeisoleringsprodukter, eventuelt i forbindelse med opp til 5 vekt% bindemidler.