



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3360/85

(22) Indleveringsdag: 24 jul 1985

(41) Alm. tilgængelig: 02 mar 1987

(44) Fremlagt: 04 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: \*Skamol Skarrehage Molerværk A/S; Østergade 58; 7900 Nykøbing Mors, DK

(72) Opfinder: Jørgen Bendsen Buelow \*Frandsen; DK, Leo Fischer \*Juht; DK

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 28/26

C 04 B 14/20

C 22 B 21/00

C 25 C 3/06

(74) Fuldmægtig: Larsen & Birkeholm A/S Skandinavisk Patentbureau

(54) **Isoleringsplade til brug ved foring af forme for aggressive smeltede metaller og fremgangsmåde til fremstilling af isoleringspladen samt anvendelse af denne**

(56) Fremdragne publikationer

EP pat. nr. 32605  
DE off.g.skrift nr. 434738  
US pat. nr. 3658564, 4288243

(57) Sammen drag:

3360-85

En isoleringsplade baseret på exfolieret vermiculit og vandglas får modstandsdygtighed overfor smeltet aluminium og kryolit, når den også har et indhold af wollastonit og evt. et ildfast finkornet materiale og er komprimeret til en rumvægt på mindst 650 kg/m<sup>3</sup>. Pladen fremstilles ved først at blande exfolieret vermiculit og vandglas og derefter i en tvangsblender at tilsætte wollastonit og evt. ildfast finkornet materiale, hvorefter massen i en form komprimeres i et forhold på ca. 1:5,5 og vandglasset afbindes ved en temperatur på 220°C-400°C i 2-4 timer.

Sådanne plader kan anvendes til foring af sider og bund af aluminiumelektrolyseceller, hvorved fås en lettere opbygning af foringen samt en stabil foring, der kan tåle det aggressive miljø.

5 Den foreliggende opfindelse angår en isoleringsplade til brug ved foring af forme for aggressive smeltede metaller, hvilken isoleringsplade er baseret på exfolieret vermikulit og vandglas samt en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan isoleringsplade og anvendelse af denne.

10

Der findes behov for isolerende produkter, der kan tåle høje anvendelsestemperaturer. Således er der for eksempel til anvendelse ved foring af sider og bund i støbeforme behov for materialer, der i det mindste kan tåle badtemperaturen, hvilke  
15 materialer skal være isolerende, skal have god mekanisk styrke og frem for alt skal kunne modstå angreb fra de komponenter, der findes i smelten, som er i kontakt med foringen.

Hidtil har man til disse formål anvendt tunge ildfaste sten og  
20 beskyttet disse med en vermikulitbaseret isoleringsplade, som kan tåle de herskende temperaturer.

Fra beskrivelsen til europæisk patentansøgning nr. 0.032.605 kendes således en ildfast og isolerende plade med en densitet  
25 på omkring  $625 \text{ kg/m}^3$ , hvilken plade er baseret på ekspanderede aggregater, såsom exfolieret vermikulit, vandglas og wollastonit, og eventuelt et ildfast, finkornet materiale. Pladens indhold af wollastonit giver imidlertid ikke tilstrækkelig modstandsdygtighed over for aggressive smeltede metaller. Dette skyldes muligvis, at forholdet mellem de i pladen indgående  
30 materialer ikke tillader en tilstrækkelig komprimering af pladen til opnåelse af en fornøden rumvægt.

Ligeledes kendes fra US patentskrifterne nr. 3.658.564 og nr.  
35 4.228.253 isoleringsplader på basis af vandglas, wollastonit

og vermikulit. I det førstnævnte patentskrift angives, at isoleringspladen har en densitet på  $480 \text{ kg/m}^3$  og begge de fra disse skrifter kendte isoleringsplader er anvendelige som støbeformdele ved stålfremstilling, hvor smelten som bekendt ikke er særlig aggressiv, hvorhos pladernes rumvægt er relativt lille, og pladerne skal anvendes sammen med ildfaste tunge sten.

Tunge isoleringsplader og lignende genstande kendes også fra DE offentliggørelsesskrift nr. 26 36 376 og fra SE fremlæggeskrift nr. 434 738, idet den fra det sidstnævnte skrift kendte isoleringsplade dog især er beregnet til varmeisolering af bygninger, hvor der ikke forekommer høje temperaturer og/eller aggressive medier, og hvor pladerne ikke anvendes sammen med ildfaste sten.

Ved fremstilling af aluminium i elektrolyseceller anvendes der som bekendt tilslag af kryolit, der især er meget aggressivt sammen med det smeltede aluminium.

20

Til foring af elektrolyseceller for fremstilling af aluminium er de ovennævnte lidet isolerende tunge ildfaste sten, der er beskyttet af isoleringsplader, som er baseret på exfolieret vermikulit og vandglas, ikke egnede, da disse ikke er tilstrækkeligt modstandsdygtige overfor de aggressive stoffer i kryolitten og især ikke overfor smeltet aluminium sammen med smeltet kryolit, da de ikke besidder fornøden barrieremodstand.

Der er således behov for et isolerende materiale, som er velegnet til foring af elektrolyseceller for fremstilling af aluminium, hvilket materiale kan tåle de i en elektrolysecelle optrædende høje temperaturer og påvirkninger, og er enkelt at indbygge i cellerne og samtidigt uden anvendelse af tunge ildfaste sten frembyder tilstrækkelig barrieremodstand over for

en aggressiv smelte, såsom aluminium sammen med kryolit, og det er den foreliggende opfindelses formål at tilvejebringe et materiale, der opfylder disse behov. Hertil skal det isolerende materiale også besidde en meget stor isoleringsevne for at begrænse varmetabet til omgivelserne mest muligt.

De ovennævnte ulemper overvindes, og det angivne formål opfyldes ved en isoleringsplade af den indledningsvist angivne art, hvilken isoleringsplade ifølge opfindelsen er særegen ved, at den indeholder 10-80 vægtprocent vermikulit, 5-50 vægtprocent wollastonit, 10-55 vægtprocent af tørvægt vandglas og eventuelt 0-50 vægtprocent ildfast, finkornet materiale, hvorhos isoleringspladen er komprimeret til en densitet på mindst 650 kg/m<sup>3</sup>

Det har vist sig, at en sådan isoleringsplade, som dels indeholder de angivne bestanddele og dels er komprimeret til en densitet på mindst ca. 650 kg/m<sup>3</sup>, fortrinsvis en densitet på ca. 11-1200 kg/m<sup>3</sup>, er stabil overfor angreb fra kryolit og smeltet aluminium og samtidig opfylder de øvrige krav, idet man kan indbygge en foring ved hjælp af plader i stedet for tunge ildfaste sten, hvilket letter og billiggør foring af en elektrolysecelle for aluminium. Det har vist sig, at en sådan komprimering kan udføres, uden at der sker en for kraftig reduktion af pladens varmeisolerende evne.

En plade, der skal opfylde disse krav, skal have det angivne indhold, idet et indhold af ildfast fyldstof, som for eksempel wollastonit under 5%, ikke vil bibringe pladen tilstrækkelig bestandighed overfor smelten, og ved mængder på over ca. 50% ildfast fyldstof vil man miste den varmeisolerende egenskab fra den ekspanderede vermikulit. Et indhold af vandglas på 10-55%, afhængig af tørstofindholdet, har vist sig at give en passende sammenbinding af pladen, så de ønskede styrker opnås.

Ifølge et foretrukket aspekt af opfindelsen indeholder pladen et ildfast, finkornet materiale udvalgt blandt pibeler og andre ildfaste lerarter, kiselgur, silicamaterialer og chamotte, da disse materialer giver en lettere fremstillingsproces. Der  
5 fås således plader med større styrke og bedre stabilitet mod delaminering, uden at pladens ildfaste egenskaber eller modstandsdygtighed overfor kryolit tabes, og der fås acceptabel modstandsdygtighed overfor smeltet aluminium.

10 En plade med den i krav 3 angivne sammensætning er en foretrukken udformning af pladen, hvor der uden tilsætning af et ildfast, finkornet materiale opnås en plade, som opfylder alle de ovenfor angivne krav og samtidig har tilstrækkelig styrke og stabilitet til at kunne anvendes i praksis, og anvendelse  
15 af kalivandglas giver en maksimal anvendelsestemperatur på ca. 1200°C.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en isoleringsplade til brug ved foring af forme for smeltede metaller, hvilken isoleringsplade er baseret på exfolieret vermikulit og vandglas, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved  
20 det i krav 4 angivne. Herved er det muligt at fremstille en plade med de ønskede egenskaber, simpelt og i industriel målestok.

25

I praksis har det vist sig, at en komprimering i forholdet 1:3 er for lille til at give produktet de ønskede egenskaber, men at de sikres fuldt ud ved en komprimering på 1:5,5.

30 Ved et foretrukket aspekt tilsættes der sammen med wollastoniten et ildfast, finkornet materiale såsom pibeler og andre ildfaste lerarter, kiselgur, silicamateriale og chamotte, hvorved fås fremstillingstekniske fordele som angivet ovenfor, idet materialet fylder noget af hulrummet i vermikuliten og  
35 hjælper med at fjerne luft fra pladen under presningen, så

tendensen til delaminering reduceres.

Endelig angår opfindelsen også anvendelse af isoleringspladen som foring af elektrolyseceller for fremstilling af aluminium.

5

Isoleringspladen ifølge opfindelsen, fremgangsmåden til fremstilling deraf samt anvendelsen af denne forklares nærmere i nedenstående eksempler.

10 Eksempel 1-4 belyser fremstilling af isolerende plader.

Der anvendes følgende procedure i eksemplerne:

Exfolieret vermikulit blandes intimt med vandglas i en taller-  
 15 kenblander, hvilket foregår praktisk taget momentant, og mas-  
 sen føres til en lodret tvangsblender med fast kar og roteren-  
 de grene monteret på en central aksel, og her tilsættes under  
 omrøring wollastonit og eventuelt finkornet, ildfast materia-  
 le. Der blandes i fra 1-15 minutter, fortrinsvis ca. 2 minut-  
 20 ter, til en densitet på ca.  $265 \text{ kg/m}^3$ . Blandetider under ca. 1  
 minut giver utilstrækkelig blanding, og ved blandetider over  
 ca. 15 minutter er der stor risiko for ødelæggelse af vermiku-  
 litens bladstruktur. Ved ca. 2 minutters blanding opnås på  
 kort tid en god blanding. Den resulterende jordfugtige masse  
 25 overføres til en formkasse med de ønskede dimensioner og kom-  
 primeres i et forhold på ca. 1:5,5, hvortil kræves et fla-  
 detryk på ca.  $35 \text{ kg/cm}^2$ , der fortrinsvis udøves ved hjælp af  
 et hydraulisk belastet stempel, da dette er særdeles let at  
 regulere. Den komprimerede rå plade afformes, og vandglasset  
 30 bringes til at afbinde i en ovn ved en temperatur på mindst  
 $225^\circ\text{C}$  i 2-4 timer, idet det foretrækkes at anvende en tempera-  
 tur på ca.  $400^\circ\text{C}$ , der giver en hurtig hærkning og ingen skade-  
 lige påvirkninger samt mulighed for at anvende kommercielt  
 tilgængeligt udstyr.

35

I eksempel 1-4 fremstilles fire forskellige prøver med de i nedenstående tabel anførte sammensætninger. I tabellen er også anført egenskaber for de i eksemplerne fremstillede masser.

5	Eksempel	1	2	3	4
	Vermikulit vægtprocent	52,4	52,4	69,2	69,2
	Wallastonit vægtprocent	11,9	11,9	19,5	19,5
10	Pibeler vægtprocent	23,8	23,8	-	-
	Kalivandglas vægtprocent på tør basis <sup>x)</sup>	31,0	-	30,1	-
15	Natronvandglas vægtprocent på tør basis <sup>x)</sup>	-	34,0	-	33,0
	Densitet for plade kg/m <sup>3</sup>	1300	1300	1200	
20	Max anvendelsestemp. °C	1200	1000	1200	
	Kryolitbestandighed	særdeles god	særdeles god	særdeles god	
25	Bestandighed overfor smeltet aluminium	acceptabel	acceptabel	god	

30

<sup>x)</sup> Den tilsatte mængde afhænger af faststofindholdet.

Eksempel 1 og 2 viser, at det foretrækkes at anvende kalivandglas, hvis der ønskes en høj anvendelsestemperatur, idet den maksimale temperatur reduceres til 1000°C med natronvandglas,

35

og resultaterne for eksempel 3 viser, at denne sammensætning giver meget fine anvendelsestekniske egenskaber.

Der er med samme sammensætning som i eksempel 3 fremstillet  
5 plader, der er presset til en densitet for den færdige plade på  $650 \text{ kg/m}^3$  og  $950 \text{ kg/m}^3$ , hvilke plader begge viser forbedret stabilitet overfor angreb fra en kryolitsmelte i forhold til eksisterende produkter.

10 Ved komprimeringen stiger varmeledningsevnen noget fra typisk  $0,14-0,21 \text{ W/mK}$  i temperaturområdet  $400-800^\circ\text{C}$  til  $0,33-0,42 \text{ W/mK}$ , hvilket ikke er uacceptabelt til den foreliggende anvendelse i elektrolyseceller.

15 Sammenligning af bestandighed overfor smeltet aluminium og kryolit.

Bestemmelse af bestandighed overfor aluminium og kryolit udføres på følgende måde. Der anvendes to plader på ca.  $110 \times 170$   
20 mm af det materiale, der skal prøves. Midt gennem det ene stykke bores et  $40 \text{ mm } \emptyset$  gennemgående hul på den flade, der er presset, og pladen anbringes på fladen af den anden plade, så dennes pressede flade danner bund i hullet. Hulrummet fyldes med en blanding af 50% aluminiumsspåner og 50% af et fritte-  
25 pulver fremstillet ved formaling af en sammensmeltet masse af 60% kryolit og 40% natriumfluorid. Det hele opvarmes til  $900^\circ\text{C}$ , hvor blandingen er smeltet og holdes flydende i 24 timer ved  $900^\circ\text{C}$ , hvorefter pladerne afkøles og gennemses. Herefter vurderes angrebets styrke både i hullets sider og i fladen på den underliggende plade.  
30

En plade fremstillet som beskrevet i eksempel 3 sammenlignes med en kendt ildfast isoleringsplade på basis af exfolieret vermikulit og vandglas, der markedsføres under navnet Skamolex  
35 V-1100, som leveres af Skamol Skarrebage Molerværk A/S, 7900

Nykøbing Mors, Danmark. Denne kendte plade er under produktionen komprimeret i et forhold på 1:3.

De opnåede resultater fremgår af nedenstående tabel med angivelse af de enkelte måleresultater.

Prøve	Eksempel 3	Skamolex V-1100	
10	Densitet $\text{kg/m}^3$	1104	314
		1231	314
		1231	314
15	Volumen af hul i øverste plade før prøve ( $V_1$ ) ml	59,06	62,83
		52,78	62,83
		55,29	62,83
20	Volumen af hul i øverste plade efter prøve ( $V_2$ ) ml	82,56	87,86
		56,99	96,02
		64,57	119,80
25	Volumen af hul dannet i nederste plade ( $V_3$ ) ml	4,61	44,71
		4,61	56,55
		2,96	97,71
30	$\frac{V_2 + V_3}{V_1}$ = kryolitangrebstal	1,48	2,11
		1,17	2,43
		1,22	3,46
35	$\frac{V_2 - V_1}{V_3}$ = angrebsforhold	5,09	0,56
		0,91	0,59
		3,14	0,58

Resultaterne viser, at der sker et kraftigt angreb på den kendte plade, hvor det især bemærkes, at der sker et ret kraftigt angreb i fladen, der danner bund i hullet, medens der for

pladen fremstillet ifølge opfindelsen er et vist angreb i siderne af hullet, men et ubetydeligt angreb i den nederste plades flade. Tilsætning af wollastonit og kraftig presning af pladen ifølge opfindelsen vil således praktisk taget forhindre et angreb i de pressede pladesider.

De materialer, der anvendes til pladerne ifølge opfindelsen, er som følger:

- 10 Exfolieret vermikulit: Vermikulit Grad 1, leveret af Skamol, Skarrehage Molerværk A/S, 7900 Nykøbing Mors, Danmark
- 15 Wollastonit: NYAD<sup>R</sup> Wollastonite AR 1:15, leveret af NYCO, A Division of Processed Minerals Inc. Willsboro, N.Y. 12996.
- 20 Pibeler: Ball Clay fra Devonshire, England.
- Natronvandglas: Almindelig handelsvare med 36/36,5°Be, en densitet på 1,34 g/cm<sup>3</sup>, et SiO<sub>2</sub>-indhold på 25,9%, et Na<sub>2</sub>O-indhold på 7,0% og et totalt faststofindhold på 32,9%.
- 25
- 30 Kalivandglas: Almindelig handelsvare med 40/41°Be, en densitet på 1,39, et SiO<sub>2</sub>-indhold på 26,4%, et K<sub>2</sub>O-indhold på 12,5% og et totalt faststofindhold på 38,9%.
- 35

Det er ikke kritisk at anvende vandglas af præcis den ovennævnte sammensætning, idet også vandglasser med andre sammensætninger vil kunne anvendes, idet der i så tilfælde skal tages højde for faststofindholdet ved doseringen af vandglasset. De anførte vandglasser har i praksis vist sig at give plader med gode egenskaber.

## P A T E N T K R A V

1. Isoleringsplade til brug ved foring af forme for aggressive smeltede metaller, hvilken isoleringsplade er baseret på exfolieret vermikulit og vandglas, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 10-80 vægtprocent vermikulit, 5-50 vægtprocent wollastonit, 10-55 vægtprocent af tørvægt vandglas og eventuelt 0-50 vægtprocent ildfast, finkornet materiale, hvorhos isoleringspladen er komprimeret til en densitet på mindst 10 650 kg/m<sup>3</sup>.

2. Isoleringsplade ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det ildfaste, finkornede materiale er udvalgt blandt pibeler og andre ildfaste lerarter, kiselgur, silicamateriale 15 og chamotte.

3. Isoleringsplade ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at isoleringspladen indeholder 69,2 vægtprocent vermikulit, 19,5 vægtprocent wollastonit og 30,1 vægtprocent af tørvægt kalivandglas med 40/41°Be, hvorhos pladen er komprimeret til en densitet på ca. 1200 kg/m<sup>3</sup>.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af en isoleringsplade til brug ved foring af forme for aggressive smeltede metaller, 25 hvilken isoleringsplade er baseret på exfolieret vermikulit og vandglas ifølge et af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at exfolieret vermikulit i en tallerkenblander blandes intimt med vandglas, at blandingen føres til en tvangsblender, hvor wollastonit og eventuelt ildfast, finkornet materiale 30 tilsættes og blandes i 1-15 minutter, fortrinsvis ca. 2 minutter, til en løs densitet på ca. 265 kg/m<sup>3</sup>, hvorefter den resulterende jordfugtige blanding overføres til en formkasse med den ønskede dimension og komprimeres i forholdet ca. 1:5,5, og at den komprimerede plade afformes, og vandglasset bringes til 35 afbinding ved en temperatur på mindst 220°C i 2-4 timer.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der sammen med wollastoniten tilsættes et ildfast, finkornet materiale udvalgt blandt pibeler og andre ildfaste lerarter, kiselgur, silicamateriale og chamotte.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 4 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at afbindingen foretages ved ca. 400°C.
- 10 7. Anvendelse af den i krav 1 omhandlede isoleringsplade til foring af elektrolyseceller for fremstilling af aluminium.