DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 662

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int.Cl.[3]	
(11)	147 662	(44)	15.04.81	3(51)	C 04 B 43/00
(21)	AP C 04 B / 217 516	(22)	10.12.79		
(31)	P 28 54 984.0	(32)	20.12.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Kratel, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Katzer, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Loskot, Stephan, Dr. Dipl.-Chem.; Lang, Wilfried; Weis, Klaus, DE

(73) Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Agglomerierte Mischungen aus hochdispersen Metalloxiden und Trübungsstoffen

(57) Mischungen aus durch Flammhydrolyse hergestellten Metalloxiden und anorganischen Trübungsmitteln sind bekannt. Zur Herstellung dieser Mischungen sind aufwendige Mischverfahren erforderlich, um eine innige Vermischung der einzelnen Komponenten zu erreichen. Nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird die besondere Aktivität von durch Flammhydrolyse hergestellten Metalloxiden, wie sie in der Entstehungsphase besteht, ausgenützt um anorganische Trübungsmittel in feinster Verteilung in die durch Flammhydrolyse hergestellten Metalloxide einzumischen. Überraschenderweise ergeben sich bei diesen agglomerierten Mischungen besondere Eigenschaften der Wärmeisolation, der Druckfestigkeit und der Dauerstandfestigkeit.

12 Seiten

Berlin, den 25. 6. 1980
AP C 04 B/ 217 516
56 070 11

Agglomerierte Mischungen aus hochdispersen Metalloxiden und Trübungsstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft agglomerierte Mischungen aus hochdispersen Metalloxiden und Trübungsstoffen, das Verfahren zu deren Herstellung sowie die Anwendung dieser Mischungen als Wärmedämmaterial.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mischeungen aus hochdispersen Metalloxiden und anorganischem feinteiligem Material sind bereits beschrieben. So ist aus der DE-AS 20 36 124 eine Isolierplatte bekannt, die aus teilchenförmigem Isoliermaterial besteht, das durch innniges Mischen von Silika-Aerogel, einem Trübungsmittel und wahlweise einem fasrigen Werkstoff hergestellt ist. Diese Mischungen werden durch intensives Verrühren der einzelnen Mischungskomponenten unter verhältnismäßig großem Energieaufwand hergestellt. Trotzdem gelingt es bei diesen mechanischen Mischverfahren nur unvollständig, die einzelnen Mischungskomponenten ineinander fein zu verteilen. Wärmedämmplatten, die aus diesen Mischungen hergestellt werden, können nur unter Einsatz hoher Preßdrücke zu Platten mit brauchbaren Festigkeitseigenschaften geformt werden. Diese Isolierplatten, die lediglich aus mechanisch vermischbaren Komponenten bestehen, weisen in der Daueranwendung Mängel in der Haltbarkeit auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, feinverteiltes anorganisches

Material bereitzustellen, das zur Herstellung von Wärmedämmplatten mit guten mechanischen Eigenschaften geeignet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mischungen aus flammhydrolysierten hochdispersen Metalloxiden und anorganischen Trübungsstoffen, ggf. in Gegenwart von Bindemitteln, anzugeben, die eine bessere Verteilung der einzelnen Mischungskomponenten ineinander aufweisen und ohne großen mechanischen Rührwaufwand hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung sind agglomerierte Mischungen, bestehend aus

1. 30 bis 95 Gew.-% von durch Flammhydrolyse hergestellten hochdispersen Metalloxiden, vorzugsweise hochdisperse Kieselsäure bzw. deren Mischungen oder Mischoxide,

2. 5 bis 70 Gew.-% anorganischen Trübungsmitteln, die mindestens ein Absorptionsmaximum im Bereich zwischen 1,5 und 10 µm aufweisen, aus der Gruppe der anorganischen Oxide und Mischoxide, Carbide, Nitride.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das anorganische Trübungsmittel kontinuierlich im angestrebten Mischungsverhältnis im ersten Drittel des Agglomerationsaggregates dem flammhydrolysierten Metalloxid zugemischt und im an die Flammhydrolyse folgenden Agglomerationsschritt des Metalloxids in dieses einagglomeriert wird. Das Trübungsmittel kann auch bereits im Verbrennungs-

raum bei der Herstellung flammhydrolysierter Metalloxide zugegeben werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von aus diesen Mischungen geformten Wärmedämmaterial in mechanisch verdichteter Raumform, ggf. in Verbindung mit bis zu 5 Gew.-% Bindemitteln.

Überraschenderweise weisen die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten agglomerierten Mischungen gegenüber herkömmlichen, unter großem mechanischem Aufwand hergestellten Mischungen häufig Vorteile hinsichtlich der Festigkeit im geformten Wärmedämmaterial auf. Außerdem ist festzustellen, daß bei gleichem Anteil von anorganischem Trübungsmittel in der aus durch Flammhydrolyse hergestellten hochdispersen Metalloxydmatrix gegenüber dem bekannten Stand der Technik bessere Wärmedämmeigenschaften resultieren.

Die erfindungsgemäßen agglomerierten Mischungen zeichnen sich gegenüber den nach dem bekannten Stand der Technik hergestellten, durch intensives Vermischen der einzelnen Komponenten, dadurch ais, daß sie, obwohl mit geringerem mechanischem Aufwand hergestellt, einen höheren Verteilungsgrad der einzelnen Komponenten ineinander aufweisen. Die Herstellung flammhydrolysierter Metalloxyde ist dem Fachmann allgemein bekannt. Es wird dabei üblicherweise so verfahren, daß in eine, in einer abgeschlossenen Kammer brennende, Zündflamme flüchtige bzw. verdampfbare Metallverbindungen eingebracht werden und in der Flamme zu hochdispersen Metalloxyden umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Verbrennungsgase und in äußerst feinteiliger Form anfallende Metalloxyde werden dann in einem Agglomerationsaggregat zu Teilchenverbänden agglomeriert und dabei die Raumdichte erhöht. Im Zeitpunkt des Entstehens der feinteiligen

Metalloxyde, d. h. vor der Agglomeration im Agglomerationsaggregat, weisen die feinteiligen Metalloxyde Eigenschaften auf, die bisher unberücksichtigt blieben. Agglomerationsaggregate sind z. B. Zyklone, Rohrbögen bzw. Rohre mit Umlenkeinrichtungen.

Flammhydrolysierte hochdisperse Metalloxyde werden in der Technik in großen Mengen hergestellt. Solche Metalloxyde sind beispielsweise Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd, Titanoxyd und manchmal auch Zirkonoxyd. Die größte Bedeutung dürfte wohl in diesem Zusammenhang Siliciumdioxyd in reiner Form bzw. in Form seiner Mischungen mit anderen genannten Metalloxyden bzw. in Form der Mischoxyde aus Siliciumdioxyd und der obengenannten Metalloxyde erreicht haben.

Als im erfindungsgemäßen Zusammenhang einsetzbare anorganische Trübungsmittel sind die folgenden in Betracht zu ziehen, z. B. Ilmenit, Titandioxid, Siliciumcarbid, Eisen II-Eisen III-Mischoxide, Chromdioxid, Zirkonoxid, Mangandioxid, Eisenoxid.

Diese anorganischen Trübungsmittel weisen im Infrarotbereich ein Absorptionsmaximum zwischen 1,5 und 10 µm auf. Belanglos ist in diesem Zusammenhang, ob die Absorption einzelne Maximas oder auch eine kontinuierliche vollständige Absorption in diesem Bereich aufweist. Für die erfindungsgemäße Verwendung der agglomerierten Mischungenliegt es im Bereich der Erfahrung des Durchschnittsfachmannes, zur Erzielung höherer Festigkeiten allein oder im Gemisch solche Trübungsmittel einzusetzen, die anisotrope geometrische Formen aufweisen, wie z. B. Faser- oder Blättchenstruktur.

Die agglomerierten erfindungsgemäßen Mischungen bestehen aus 30 bis 95 Gew.-% von durch Flammhydrolyse hergestellten hochdispersen Metalloxyden, vorzugsweise hochdisperse Kieselsäure, bzw. deren Mischungen oder Mischoxyde sowie 5 bis 70 Gew.-% des anorganischen Trübungsmittels.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser agglomerierten Mischungen besteht darin, daß die anorganischen Trübungsmittel kontinuierlich im angestrebten Mischungsverhältnis unmittelbar an den Herstellungsprozeß des flammhydrolisierten Metalloxyden anschließend in dem Bereich zugeführt wird, in dem flammhydrolysierte Metalloxyde noch in Form der Primärteilchen vorliegen. Dies kann zweckmäßigerweise im ersten Drittel des Agglomerationsaagregates erfolgen, wobei das flammhydrolysierte Metalloxyd noch als Primärteilchen mit aktiver Oberfläche vorliegt. Natürlich ist es auch möglich, das Trübungsmittel bereits vor dem Agglomerationsaggregat in den Produktstrom einzubringen, jedoch muß dafür Sorge getragen sein, daß bei der Zugabe oxidationsempfindlicher anorganischer Trübungsstoffe die Zugabestelle so gewählt werden muß, daß keine nachteiligen Sekundärreaktionen auftreten können. Üblicherweise wird das Trübungsmittel im ersten Drittel des Agglomerationsaggregates zugeführt. Die Zuführung erfolgt beispielsweise über eine Dosiereinrichtung, wobei das Trübungsmittel ggf. unter Überdruck in das Agglomerationssystem eingestäubt wird bzw. das Trübungsmittel durch einfache statische oder mechanisch bewegte Rührvorrichtungen im Agglomerationsaggregat mit den Metalloxydprimärteilchen vermischt wird. Am Ende der Agglomerationsstrecke ist nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ein Produkt zu entnehmen, das sich hinsichtlich des Verteilungsgrades der gemischten

Komponenten deutlich von Produkten unterscheidet, die lediglich durch mechanische Mischung von flammhydrolysierten Metalloxydfertigprodukten mit Trübungsmitteln hergestellt wurden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden insbesondere als Wärmedämmaterial eingesetzt. Dabei verfährt man in der Weise, daß das aus dem Agglomerationsaggregat entnommene coagglomerierte entsäuerte und getrocknete Produkt in üblicher Weise ggf. unter Vakuum, verdichtet wird und anschließend unter Anwendung von mechanischem Druck zu Formkörpern geformt wird. Solche Formkörper sind beispielsweise Platten, Würfel, Quader oder Kugeln.

Die Preßdrücke liegen im allgemeinen zwischen 5 und 15 bar, wobei höhere Preßdrücke nicht von vornherein ausgeschlossen werden sollen. Auch die Zugabe von Bindemitteln, sei es anorganischer oder organischer Form, kann manchmal von Vorteil sein. Solche Bindemittel sind beispielsweise anorganische Oxide, die in Mengen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden können und die Metalloxide sowie die Trübungsmittel durch Ausbildung von beispielsweise glasartigen Strukturen miteinander verkleben können. Ebenso ist daran zu denken, daß organische Bindemittel zur Verbesserung der Grünstruktur der geformten Raumkörper zugemischt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einer Versuchsanlage mit einer stündlichen Leistung

von 10 kg SiO_2 wurde hochdisperse Kieselsäure nach bekanntem Verfahren pyrolytisch aus $CiCl_4$ hergestellt. Die spezifische Oberfläche nach BET wurde auf 250 m^2/g eingestellt. Übereine Dosierschnecke wurde Ilmenitpulver Il F, BRT = 8,4 m^2/g, Schüttdichte = 1133 g/l, mit einer solchen Dosiergeschwindigkeit in den Primärteilchenstrom vor der Agglomeratisonsstrecke eingeführt, daß das agglomerierte Produkt einen Ilmenitgehalt von 15 % hatte. Im Abgasstrom herrschte hierbei eine Temperatur von ca. 350 °C. Nach Vervollständigung der Coagglomeration wurde das Produkt im Zyklon abgeschieden. Der Feststoff wurde anschließend im Fließbett bei 600 °C entsäuert.

Die Bestimmung der Ilmenitkonzentration erfolgte gravimetrisch durch Abrauchen der Proben mit Flußsäure unter Berücksichtigung des Gewichtsverlustes von reinem Ilmenit bei dieser Behandlung.

Zur Herstellung von Preßplatten wurden 50 g Coagglomerat in einen Zylinder (10,7 cm Durchmesser, Vakuumanschluß an der Bodenplatte) gegeben. Unter Evakuieren wurde das Coagglomerat auf eine Dicke von 2 cm zusammengepreßt. Der Preßdruck betrug 150 Newton/cm^2.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach dem Heißdraht_Verfahren (Vornorm DIN 51 046, Teil 1) bestimmt.

Die Druckfestigkeit der Preßplatten wurde nach DIN 53 456 bestimmt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,028 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H) = 153 (Newton/cm^2)

Beispiel II

Die im Beispiel I angegebene Versuchsdurchführung wurde wiederholt, mit der Abänderung, daß das Ilmenit so zudosiert wurde, daß das coagglomerierte Produkt 45 % Ilmenit enthielt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,021 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H(= 125 ($Newton/cm^2$)

Beispiel III

Die im Beispiel I angegebene Versuchsdurchführung wurde wiederholt, mit den Abänderungen, daß anstelle von Ilmenit Titandioxid, BET = 8,1 m^2/g, SD = 584 g/l, eingesetzt wurde und daß das TiO_2 so zudosiert wurde, daß das coagglomerierte Produkt 15 % TiO_2 enthielt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,024 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H) = 95 ($Newton/cm^2$)

Beispiel IV

Dieim Beispiel I angegebene Versuchsdurchführung wurde wiederholt, mit den Abänderungen, daß anstelle von Ilmenit Bornitrid, BN-S, BET = 15,8 m^2/g, SD = 420 g/l, 0,17 Gew.-% B_2O_3 eingesetzt wurde und daß das Bornitrid so zudosiert wurde, daß das coagglomerierte Produkt 19 % BN enthielt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,028 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H)= 65 (Newton/cm^2)

Vergleichsbeispiel I

15 g Ilmenitpulver IL F, BET = 8,4 m^2/g, Schüttdichte = 1133 g/l, wurden in einer Porzellanschale mit 10 g hochdisperser Kieselsäure, HDK T 30, BET = 300 m^2/g, SD = 5070 g/l, durch Umrühren und Verreiben gemischt. Diese Mischung wurde durch ein Metallsieb mit einer Maschenweite von 1,5 mm auf 75 g HDK gegeben und umgerührt. Dieses Gemisch wurde dann noch zweimal unter ständigem Umrühren durch das Metallsieb gemischt. Es entstand eine optisch homogene Mischung. Zur Herstellung von Preßplatten wurden 50 g der 15 % Ilmenit enthaltenden Mischung in einem Meßzylinder (Ø 10,7 cm, Vakuumanschluß an der Bodenplatte) gegeben. Unter Evakuieren wurde das Pulver auf eine Dicke von 2 cm zusammengepreßt. Der Preßdruck betrug 93 Newton/cm^2.
Die Wärmeleitfähigkeit dieser Platte wurde nach dem Heißdrahtverfahren (Vornorm DIN 51046, Teil 1) bestimmt.
Die Druckfestigkeit der Preßplatte wurde nach DIN 53456 bestimmt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,032 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H) = 110 (Newton/cm^2)

Vergleichsbeispiel II

Die im Vergleichsbeispiel I angegebene Versuchsdurchführung wurde wiederholt, mit der Abänderung, daß das Gemisch 45 % Ilmenit enthielt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,025 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H) = 50 ($Newton/cm^2$)

Vergleichsbeispiel III

Die im Vergleichsbeispiel I angegebene Versuchsdurchführung wurde wiederholt, mit den Abänderungen, daß anstelle von Ilmenit Titandioxid, BET = 8,1 m^2/g, SD = 584 g/l, eingesetzt wurde und daß das Gemisch 15 % TiO_2 enthielt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,035 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H) = 125 ($Newton/cm^2$)

Vergleichsbeispiel IV

Die imVergleichsbeispiel I angegebene Versuchsdurchführung wurde wiederholt, mit den Abänderungen, daß anstatt Ilmenit Bornitrid, BN-S, BET = 15,8 m^2/g, SD = 420 g/l, 0,17 Gew.-% B_2O_3, eingesetzt wurde und daß das Gemisch 14 % BN enthielt.

Ergebnis: Wärmeleitzahl (λ) = 0,037 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Kugeldruckhärte (H) = 122 ($Newton/cm^2$)

Erfindungsanspruch

1. Agglomerierte Mischungen, gekennzeichnet dadurch, daß sie bestehen aus

   1. 30 bis 95 Gew.-% von durch Flammhydrolyse hergestellten hochdispersen Metalloxiden, vorzugsweise hochdisperse Kieselsäure bzw. deren Mischungen oder Mischoxide.

   2. 5 bis 70 Gew.-% anorganischen Trübungsmitteln, die mindestens ein Adsorptionsmaximum im Bereich zwischen 1,5 und 10 um aufweisen, aus der Gruppe der anorganischen Oxide und Mischoxide, Carbide, Nitride.

2. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das anorganische Trübungsmittel kontinuierlich im angestrebten Mischungsverhältnis im ersten Drittel des Agglomerationsaggregates dem flammhydrolysierten Metalloxid zugemischt und im an die Flammhydrolyse folgenden Agglomerationsschritt des Metalloxids in dieses einagglomeriert wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das anorganische Trübungsmittel kontinuierlich im angestrebten Mischungsverhältnis der Verbrennungszone bei der Herstellung der flammhydrolysierten Metalloxide zugegeben wird.

4. Verwendung der Mischungen nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß es in Wärmedämmaterial in mechanisch verdichteter Raumform, ggf. in Verbindung mit bis zu 5 Gew.-% Bindemitteln eingesetzt wird.