

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3640-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 06. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.06.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/9412007**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/02305**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/34517**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 03 B 1/02

(71) Přihlášovatel:

ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S,
Hedehusene, DK;

(72) Původce:

Sorensen Lone Moller, Birkerød, DK;
Christensen Vermund Rust, Roskilde, DK;
Jensen Soren Lund, Holte, DK;
Hoyer Hans, Roskilde, DK;
Faarborg Jorgen, Mid Glamorgan, GB;
Sweeny Philip, Mid Glamorgan, GB;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14021;

(54) Název přihlášky vynálezu:

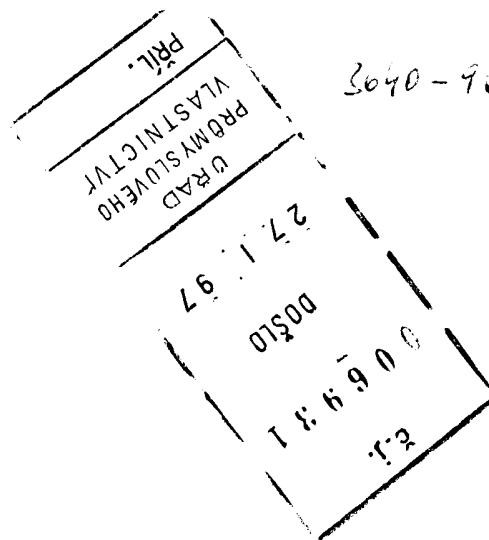
Způsob výroby minerálních vláken

(57) Anotace:

Pro výrobu minerálních vláken se vsázka, obsahující Al_2O_3 v množství pod 4% hmotnostní, přičemž alespoň 50 % minerální vsázky jsou ligninem vázané granule, připravuje tlakovým lisováním kusového minerálního materiálu majícím velikost částic alespo z 90 % hmotnostních pod 2 mm, s ligninovým pojivem.

CZ 3640-96 A3

Způsob výroby minerálních vláken



Oblast techniky

Tento vynález se týká výroby minerálních skelných vláken Man Made Vitreous Fibres (MMVF), která jsou biologicky rozpustná, to znamená že mají přijatelnou rychlost biologicky užitečné degradace ve fyziologickém roztoku. MMV vlákna jsou vlákna vyrobená ze skelné taveniny, jako z horniny, strusky, skla nebo jiné minerální taveniny. Vynález se také týká nových granulí.

Dosavadní stav techniky

Standardně se MMV vlákna vyrábějí způsobem, zahrnujícím tvarování granulí nebo kusového minerálního materiálu, utvoření taveniny tak, že se v peci roztaví vsázka obsahující granule (popřípadě s jinými minerálními materiály) a utvoření vláken z taveniny.

Pro vytváření tvarovaných spojených, event. chemicky vázaných těles z kusového minerálního materiálu je známo mnoho způsobů. Například minerální ruda může být peletizována pomocí pojiva za přítomnosti vlhkosti, a lisované granule mohou být vyrobeny různými způsoby. Obecný přehled těchto způsobů lisování, event. tvarování, podal John D. Higginbotham na setkání v Seattlu v USA v říjnu 1993 ve svém referátu nazvaném "Molasses as an Agglomerate Binder". V tomto referátu podal Dr. Higginbotham přehled používání různých pojiv, například škrobu, polyvinylalkoholu, ligninsulfonátu, oxidu vápenatého, pryskyřic a melasy s kyselinou fosforečnou jako pojiv pro granulování v oblasti anorganických kusových materiálů. Komentoval zde též,

že při použití ligninu pro aglomeraci sazí dochází k rozkladu při teplotě 250 °C přičemž se získají částice se slabší adhezí.

V patentu US 2,578,110 se granule ze sklářského kmenu tvarují z velmi jemně rozmělněného anorganického materiálu, vody a popřípadě glukózy, bentonitu a jiných materiálů jako pojiv, a pak se zahřívají v peci po dobu od půl do třech hodin. Výsledné granule se taví v nádobě za vzniku skloviny. V patentu US 2,970,924, se používají soli kyseliny ligninsulfonové jako pojiva při peletizaci ve sklářském kmenu pro výrobu skleněných vláken. Podle toho není zahrnuta výroba granulí lisováním nebo tvarováním. Účelem je, aby granule byly roztaveny rychleji a dokonaleji a aby se zlepšil přenos tepla sklářským kmenem. Granule a tablety podle těchto dvou odkazů se přidávají do taveniny a nemusí být významně samonosné, pokud jsou roztavené.

V konvenčních pecích pro získávání taveniny z níž se tvoří MMV vlákna, se tavenina vyrábí roztavením v peci samonosného sloupce pevného kusového minerálního materiálu. Tento pevný kusový materiál může obsahovat surovou drcenou horninu ale často obsahuje granule utvořené z jemnějšího kusového minerálního materiálu. Je nezbytné, aby sloupec byl samonosný, aby udržel pevný materiál nad taveninou v základní části pece. Proto je nutné, aby granule, které jsou obsaženy ve vsázce, byly schopné udržet svoji soudržnost dokud nejsou zahřáty až k teplotám tavení (pokud není překročena teplota 1000 °C). Dezintegrace granulí při nižších teplotách, teplotách pouze několik stovek °C, je nežádoucí, protože granule by se rozpadaly na prach a sloupec surového materiálu by měl sklon ke spadnutí následkem zvýšené rezistence vůči spalnému vzduchu, zvyšoval by se tlak a výchylky tlaku u dna a tím by docházelo k rušení proudění proudění taveniny .

Je tedy nutné, aby granule byly tepelně odolné v tom smyslu, že granule udržují svou granulační strukturu tak dlouho jak je možné během svého zahřívání v peci k teplotě tavení. Je také nezbytné, aby bylo možné vyrábět granule jednoduchým způsobem tak, aby se dosáhlo dlouhé (několik dnů) doby

způsobem tak, aby se dosáhlo dlouhé (několik dnů) doby vytvrzování potřebné pro hydraulická pojiva. Bylo by žádoucí, aby granule měly vysokou pevnost po lisování, event. po tvarování, tedy lze říci, že je žádoucí, aby bylo možné manipulovat s granulemi velmi brzy po jejich vyrobení, aniž by hrozilo nějaké nebezpečí vytvrzovacímu způsobu a aniž by hrozilo nebezpečí rozpadu čerstvě vyrobených granulí.

Podle patentu US 2,976,162 se granule tvarují za použití směsi kaolínu (jako je bentonit) a škrobu. Ačkoli jejich použití má za účel dodat odpovídající pevnost po lisování, event. po tvarování v peci (vůči kaolínu), ukazuje se, že tento systém není uspokojivý a není široce přijímán. Místo toho se obvykle dosahuje odpovídající tepelné rezistence a pevnosti vázáním granulí za použití hydraulického pojiva, obvykle tmelu, cementu. Ten má významný obsah hliníku a tedy i výsledné granule, a proto vsázka, a tedy má nevyhnutelně významný obsah hliníku, bez ohledu na obsah málo hydratovaného oxidu hlinitého (aluminy) v kusovém materiálu, který se použije k výrobě granulí. Podobně vazný systém v patentu US 2,976,162 nevyhnutelně vnáší do granulí aluminu (vzhledem k obsahu aluminy v kaolínu).

V patentu US W092/04289 je uvedeno, že přítomnost velkého množství aluminy není výhodné, jestliže je žádaný vysoký stupeň rozpustnosti vláken a to se navrhuje k dovození minimalizace koncentrace železa a hliníku v tavenině použitím granulí, ve kterých pojivo obsahuje strusku, jež je aktivována zásaditým činidlem. Podle analýzy obsahuje typická struska pro tento způsob 38,1 % hmotnostních CaO, 35,1 % hmotnostní SiO₂, 12,2 % hmotnostní MgO, 7,6 % hmotnostních Al₂O₃ a další složky v malých podílech. Začlenění této strusky a jejího zásaditého aktivátoru nezbytně přivádí do taveniny aluminu, alkalické kovy a jiné složky ve významných a neodstranitelných množstvích.

V patentu W092/04298 se uvádí, že se granule vyrábějí smícháním vody, zásaditého roztoku a bezvodých složek granulí a poté se tvaruje směs známým způsobem do granulí. Podrobněji

které se pravděpodobně týkají tvarovacích způsobů běžně používaných typů, jež se používají tehdy, je-li pojivem cement.

Je známo, že se rozpustnost minerálních vláken ve fyziologických roztocích může zvyšovat při vhodně zvoleném složení taveniny. Obecně jsou někdy nejlepší výsledky při pH 7,5 uváděny, je-li v tavenině přítomen hliník v množství, měřeno jako oxidy, pod 3 nebo 4 % hmotnostních (s výhodou ne vyšší než 1 nebo 2 % hmotnostní Al_2O_3). Podle toho, zda se požaduje biologická rozpustnost minerálních vláken ve fyziologickém roztoku při pH 7,5 pro tvorbu granulí, a jakýkoli přidávaný materiál jež je zahrnut ve vsázce, je třeba vybrat jej tak, aby vyhovoval jak požadavku nízkého obsahu hliníku, tak aby tavenina měla vhodné tavné vlastnosti. Vsázka tedy musí mít vhodné vlastnosti z hlediska teploty tavení a viskozitních vlastností tak, aby tavenina měla vhodné vláknotvorné vlastnosti.

Mnohé minerální látky, které mohou být vhodné pro výrobu MMV vláken s nízkým obsahem Al_2O_3 má tak vysoký obsah aluminy, že dokonce i tyto samotné materiály použité pro analýzu MMV vláken by mohly mít tak vysokou hodnotu obsahu aluminy, že je překročena žádaná limitní hodnota 3 nebo 4 % hmotnostní. Skutečností je, že je v praxi nezbytné přidávat také obvyklá organická pojiva pro granule jako je cement nebo zásaditá struska nebo kaolín, jak se u kusových minerálních látek používá.

Další omezení se týká skutečnosti, že u kusového materiálu je třeba, aby byl relativně hrubý proto, aby byl dostatečně pevný, což je možné při použití konvenčních poživ jako je cement. Obvykle má mít alespoň 10 % hmotnostních velikost nad 2 mm nebo dokonce 5 mm a 30 % hmotnostních nad 1 mm. Uspokojivé výsledky se nezískají s hydraulickými a jinými konvenčními pojivy, jestliže je velikost částic stejnoměrně malá, například pod 1 mm. Složení musí být takové, aby se materiál roztavil v peci v předem určeném čase, relativně hrubé částice musí mít takové složení, aby tavení bylo rychlé při teplotě, jaká je

v peci a/nebo musí být spojeny s tavidlem. Je velmi obtížné poskytnout ekonomicky přijatelné, relativně hrubě kusové materiály nebo směsi, které splňují všechny požadavky a přitom mají nízký obsah aluminy. Některé snadno dostupné materiály mající nízký obsah aluminy, jako jsou písky, zase mají příliš malé částice, často mají příliš vysokou teplotu tavení, aby mohly poskytnout granule uspokojivých vlastností při konvenčních způsobech granulování a tvarování např. lisováním.

Jiným hlediskem při výběru materiálů pro vsázku je jejich použití tak, aby nevznikly jiné problémy, spojené s chováním v peci nebo u vsázek v plynném stavu.

Proto je důležité při výběru kusového minerálního materiálu, aby byl pro granule použit tak, aby část nebo celá vsázka do pece pro výrobu MMV vláken měla nízký obsah Al_2O_3 . Proto je žádoucí nalézt hodně jednoduchý a snadný způsob výroby granulí z materiálů, jež jsou dostupnější a levnější a přitom mají vlastnosti, žádané pro tvorbu MMV vláken, zejména dobrou rozpustnost v tělních tekutinách a nízký obsah aluminy.

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu se MMV vlákna mající nízký obsah Al_2O_3 vyrábí utvářením lisovaných granulí z kusového materiálu, tvořením taveniny tavením minerální vsázky v peci, přičemž tato vsázka je tvořena granulemi a z této taveniny se tvoří vlákna. Při tomto způsobu má tavenina a vlákna obsah, měřeno jako oxidy, nižší než 4 % hmotnostní Al_2O_3 a alespoň 50 % hmotnostních minerální vsázky jsou ligninem vázané granule, které mají obsah pod 4 % hmotnostní Al_2O_3 a které jsou vyrobeny lisováním kusového minerálního materiálu majícím velikost částic u alespoň 90 % hmotnostních pod 2 mm, s pojivem jež v podstatě neobsahuje hliník a který obsahuje lignin.

Ligninem spojitelné granule mohou být vázány smícháním s pojivem jež obsahuje jak lignin tak sekundární pojivo vyskytující se v přírodním stavu, přičemž množství sekundárního pojiva je takové, aby celý pojivový systém v postatě neobsahoval hliník (například rozdělení méně než 0,5 % hmotnostních a s výhodou méně než 0,1 % hmotnostní Al_2O_3 vztaženo na hmotnost dané vsázky). Výhodné je, jestliže pojivo sestává v postatě jen z organického pojiva, ačkoli malá množství anorganického pojiva lze tolerovat.

Mezi sekundární organická pojiva, jež zde mohou být použita, patří například škrob, syntetické pryskyřice, jako je formaldehyd a melasa, přičemž pokud se použije melasa, je výhodné ji použít spolu s oxidem vápenatým. Ligninu je s výhodou alespoň 30 % hmotnostních a obvykle alespoň 60 % hmotnostních (hmotnost se udává v suchém stavu) celkové hmotnosti pojivového systému.

Ligninovým pojivem je s výhodou ligninsulfonat vápenatý. Tento ligninsulfonat se s výhodou získává jako vedlejší produkt z dřevné technické celulózy. Obvyklým ligninsulfonátovým pojivem, jež lze použít podle tohoto vynálezu, může být stejný typ komerčního materiálu, který se běžně používá jako plastifikátor pro kaolín nebo dispergační prostředek pro agrochemikálie. Vhodný druh materiálu se prodává pod ochrannou značkou Borrespherse CAFN.

Granule se obvykle vyrábějí mícháním kusového minerálního materiálu (a popřípadě rostlinných vláken) s roztokem ligninového pojiva, poté houstnutí směsi a její tvarování, event. lisování. Jestliže se použije dodatečné pojivo, je obvykle přítomno ve směsi s ligninem.

Počátečního promíchání kusového minerálního materiálu s vodným roztokem pojiva lze dosáhnout smícháním minerálního materiálu (a popřípadě rostlinných vláken) s práškovým ligninovým pojivem a vodou, jehož výsledkem je rozpuštění práškového pojiva během míchání. Alternativně se při míchání může mísit kusový materiál s roztokem ligninového pojiva.

Celkové množství vlhkosti ve směsi je v rozmezí od 0,5 do 10 % hmotnostních, s výhodou od 1 do 5 % hmotnostních. Celkové množství ligninu je obvykle v rozmezí od 1 do 10 % hmotnostních, často od 2 do 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

Ligninové pojivo se aplikuje ve formě předem připraveného roztoku, přičemž se tento roztok udržuje při mírně zvýšené teplotě (např. 20 nebo 30 až 70 °C) aby se redukovala viskozita roztoku, ale podmínky skladování musí být takové, aby během skladování nedošlo k polymerizaci nebo degradaci pojiva.

Směs roztoku ligninového pojiva a kusového materiálu se s výhodou nechává zhoustnout (tj. stane se více viskózní a klade odpor vůči míchání) předtím, než se podrobí tvarování, event. lisování. Pro urychlení tohoto účinku je žádoucí směs zahřát, čehož lze dosáhnout zahříváním během míchání. Aparatura, použitá k míchání, tedy může být vybavena interními topnými články jako jsou vyhřívané lopátkové mísiče jež mohou předem zahřívány a/nebo mohou být vybaveny externími topnými články nebo vodním pláštěm, jímž proudí horká voda kolem aparatury během míchání.

Obvykle má směs vnitřní teplotu v rozmezí od 20 do 70 °C během míchání s pojivem dokud nenastane zhoustnutí směsi. Toto zhoustnutí může být způsobeno chemickým tvrzením ale obecně je způsobeno odpařováním vlhkosti ze směsi během míchání.

Jednoduché míchání může být při tomto způsobu vhodné, když částice kusového materiálu již mají velikost v žádaném rozmezí. Nicméně pokud nějaký podíl kusového materiálu nebo veškerý kusový materiál je příliš hrubý, je výhodné drtit jej během míchání. Drcení v průběhu míchání má výhodu v tom, že tepelná energie, která se uvolňuje během drcení, způsobí žádané zvýšení teploty.

Zvláště výhodné je takové provedení způsobu podle tohoto vynálezu, při němž způsob v sobě zahrnuje současné míchání, drcení a zahřívání směsi minerální látky a pojiva (a popřípadě vláken), kdy se při drcení také dosahuje promíchávání.

S výhodou se toho dosahuje při použití tyčového mlýna. Například se může míchání a drcení provádět po vhodnou dobu jako je 10 až 20 minut, aby se dosáhlo žádané velikosti částic a optimálního smíchání pojiva s kusovým materiálem.

Drcení a míchání tímto způsobem je zvláště výhodné nejen z ekonomického hlediska kvůli vývoji tepla k zahřátí směsi, ale také se dosahuje extrémně vysokého pokrytí povrchu částic s minimálním množstvím pojiva.

Jakmile má směs žádané vlastnosti (například pokud se týká velikosti částic a hustoty), je již schopna tvarování, event. lisování, suší se nebo jinak dostatečně tvrdí, aby byla natolik hustá, aby mohla být dávkována do forem.

Tvarování se může provádět jakoýmkoli vhodným způsobem používaným při kompresním tvarování, lisováním. Velice výhodné je lisování pomocí válcového lisu. Válcový lis může obsahovat dvojici válců, jež se spolu otáčejí, přičemž charakter otáčení je závislý na definovaném typu zpracovávání a podmínky se přizpůsobují tak, aby zpracovávání bylo přizpůsobeno přiměřeně pro oba válce. Tyto válce mají silnou dlouhou osu nebo mohou mít kola. Válce pro granulování uvedeného obecného typu jsou velmi dobře známe pro účely granulování krmiva pro dobytek nebo pro tvarování palivových briket.

Tlak, který se používá ke zpracování směsi ve formě je často v rozmezí od 10 do 50 kN na cm.

Konečné rozměry jsou určeny podle rozměrů získaných granulí. Obecně mají takové granule minimální rozměry alespoň 5 mm a obvykle alespoň 40 mm. Maximální rozměr může být například 200 mm ale obvykle ne větší než 150 mm. Výhodou tohoto vynálezu je to, že se dosáhne velmi rychlého spojování s tím, že výsledné produkty mají na výstupu z aparatury odpovídající pevnost (k čemuž dochází velmi rychle). Granule získávají úplnou celkovou pevnost v podstatě za velmi krátkou dobu, například za dobu kratší než 2 hodiny a často za 1/4 hodiny až 1 hodinu, od počátku míchání pojiva a kusového materiálu. Získávají tuto pevnost aniž by je bylo třeba tepelně vytvrzovat

v peci. Místo toho se ponechají v běžných podmínkách uložení za působení atmosféry. Granule tedy nevyžadují delší dobu skladování (jak je požadováno s běžnými pojivy) k tomu, aby došlo k hydraulickému vázání, ale místo toho s nimi lze manipulovat a používat je ihned po jejich vytvarování.

Tavná teplota v peci je obvykle vyšší než 1400 °C a teplota tání granulí je obvykle vyšší než 1100 °C nebo vyšší než 1200 °C. Ligninové pojivo je zvláště výhodné vzhledem k tomu, že granule, vyrobené za použití takových pojiv, jsou obecně dostatečně odolné a dosahují odpovídající pevnosti.

Jinou výhodou ligninových pojiv je to, že látky těkající během vytvrzování a tavení pojiv jsou takového typu, že se snadno zpracovávají za použití běžných zpracovatelských systémů pro plyny, u nichž normálně dochází ke styku s pecí.

Důležitou výhodou tohoto vynálezu je dobré vázání a granule je možno tvořit z jemného kusového materiálu. Ačkoli je možné při tomto vynálezu používat kusový materiál o velikosti částic pod 2 mm alespoň u 90 % hmotnostních, je výhodné, jestliže je velikost částic kusového materiálu menší. Například obvykle má alespoň 98 % a s výhodou 100 % hmotnostních, velikost pod 2 mm. Zejména je výhodné, aby alespoň 80 %, například 50 až 80 % hmotnostních, mělo velikost pod 1 mm a výhodněji pod 0,5 mm. Žádoucí je přítomnost kusového materiálu, a to do alespoň 20 % hmotnostních, nad 1 mm. Kusový materiál je často převážně nad 0,1 mm a obvykle převážně nad 0,2 mm.

U granulí spojených vazbou (vázaných) je možné použít rozmanitý anorganický materiál. Jak je výše uvedeno, významná výhoda použití ligninových pojiv v porovnání s konvenčními hydraulickými pojivy je v tom, že se získají dobré výsledky dokonce i když je velikost částic malá. Když se použije hydraulické pojivo, je nezbytné, aby obsahovalo významné množství kusového materiálu ve směsi, aby měly granule odpovídající pevnost. V tomto vynálezu se nicméně nepožaduje, aby takový kusový materiál v podstatě sestával z materiálu

majícího velikost částic menší než je konvenční materiál pro granule MMVF.

Použití těchto částic o malé velikosti má dvě významné výhody. První dovoluje za podmínek stejné doby zdržení a teploty v peci, rychlejší tavení než je u konvenčního kusového materiálu a dovoluje použít materiály s vyšším bodem tání. Například alespoň 70 % hmotnostních složek anorganického materiálu mohou být látky s bodem tání nad 1450 °C. Druhá dovoluje použít materiály s nízkým obsahem Al_2O_3 , jež jsou snadno dostupné ve velmi jemné kusové formě, zejména je dobré upozornit, že sem patří písek. Tedy, pokud je to žádoucí, může být podle tohoto vynálezu kusovým materiálem v granulích písek. Malá velikost částic také minimalizuje nebo eliminuje potřebu začleňovat tavidla, a tedy se lze vyhnout jejich výběru při volbě chemického složení.

Vhodné jemnozrnné podíly, jež zahrnují jemné kamenné podíly (jako jsou jemné podíly strusky běžně vznikající při výrobě z minerálů nebo minerálních tavenin), odpad při výrobě skla, železné rudy, použité slévárenské písky a rozmanité MMV odpadní vláknité materiály, například to mohou být odpady z vláknotvorných způsobů nebo tom mohou být nepoužité nebo odpadní finální produkty. Podle tohoto vynálezu se nepočítá s možností použití odpadů z výroby MMV ve významných množstvích. Mezi takové vláknité materiály patří odpady ze spřádacích způsobů a suchý vlněný odpad, což jsou odpadní tvrzené vláknité produkty jako odpadní podíly z jednotlivých výrobních sekcí, dále mokrá vlněný odpad, což jsou netvrzené podíly z výroby vlny při výrobním způsobu a vznikajících přerušeních během výroby.

Místo nebo kromě přidávání anorganických vláken je možné do směsi, z níž se tvoří granule, dávat organická vlákna. Výhodnými organickými vlákny jsou rostlinná (včetně vlny) vlákna, zejména vlákna papírová, vlákna z chaluch, citrusové odpady a sláma. Použití slámy má výhodu v tom, že lze zavádět v suché formě a tedy se neovlivňuje obsah vlhkosti ve směsi, z níž

se tvoří granule a tedy je možné zavádět jiná vlákna v mokré formě, čímž se zvyšuje obsah vlhkosti ve směsi. Použití rostlinných vláken může mít za následek zvýšenou pevnost po tvarování, které lze dosáhnout při zvětšeném rozsahu obsahu vlhkosti. Množství rostlinných nebo jiných organických vláken je obecně od 0,2 do 10 dílů, častěji 0,5 až 5 dílů, vztaženo na hmotnost ligninu (suchá hmotnost). Sláma je obvykle řezaná nebo nasekaná na délku ne větší než 5 nebo 10 mm, což je vhodné maximum pro všechna rostlinná vlákna.

Kusový minerální materiál pro tvorbu granulí může být drcený minerální materiál nebo v přírodě se vyskytující jemně kusový minerální materiál. Vhodnými materiály jsou vysoce tavné látky jako je křemen, olivínový písek, vápenec, dolomit, rutil, magnetit, magnetit a brucit. Lze také použít jiné obvyklé složky pro MMVF granule, jako struska, horniny a minerální produkty.

Minerální materiály vybírané pro tvoření granulí lze volit s ohledem na požadovanou chemickou analýzu a tavné vlastnosti. Obecně méně než 75 % hmotnostních a často pod 20 % hmotnostních granulí se taví při teplotě 1250 °C, ale obvykle se granule celkově taví při teplotě 1300 °C a často při 1375 °C.

Chemická analýza granulí je s výhodou taková, aby obsah hliníku byl pod 4 % hmotnostní, výhodněji pod 2 % hmotnostních a obvykle pod 1 % hmotnostní. Celkové množství Na_2O a K_2O není obvykle vyšší než 6% hmotnostních a je s výhodou pod 4 % hmotnostních. Celkové množství $\text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO}$ je s výhodou pod 50 % hmotnostních.

Výhradně organicky vázané granule tvoří v minerální vsázce do pece až 50 % hmotnostních, obvykle ne více než 20 % hmotnostních nebo 30 % hmotnostních minerální vsázky se zavádí v jiné formě. Například určitý podíl minerální vsázky obsahuje granule vázané nějakým jiným způsobem, například za použití cementu, nebo obsahuje běžné složky pro tvorbu tavenin pro MMV vlákna jako horniny, struska, skelný odpad a jiné obvyklé materiály. Jestliže se takové materiály nezavádějí jako

granule, zavádějí se běžně ve formě mající velikost částic obecně v rozmezí od 40 mm do 160 mm. Tyto doplňkové materiály mají pro dané použití obsah hliníku nižší než maximálně 6 % hmotnostních, s výhodou pod 4 % hmotnostní.

Celkově by vsázka měla mít obsah Al_2O_3 pod 4 % hmotnostní, obecně pod 2 % hmotnostní a s výhodou pod 1 % hmotnostní.

Tavenina může obsahovat buď organicky vázané granule nebo ve zbytku vsázky složky, jež jsou známe tím, že jsou užitečné ke zlepšení rozpustnosti jako jsou obecně sloučeniny fosforu a bóru, v celkovém množství nepřevyšujícím 10 až 20 % hmotnostních (měřeno jako oxidy).

Výhodné složení vláken a taveniny a také granulí je: 45 až 50 % hmotnostních SiO_2 , 0,5 až 4 % hmotnostních Al_2O_3 , 0,1 až 4 % hmotnostní TiO_2 , 5 až 12 % hmotnostních FeO , 10 až 25 % hmotnostních CaO , 8 až 18 % hmotnostních MgO , do 4 % hmotnostních Na_2O , do 2 % hmotnostních K_2O , do 6 % hmotnostních $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, od 2 do 10 % hmotnostních P_2O_5 a do 10 % hmotnostních jiných složek.

Pecí může být jakákoli pec, používaná k tavení válce pevného kusového minerálního materiálu obsahujícího granule. Válec je často vysoký alespoň 1 metr. Pecí může být elektrická pec nebo tavicí vanová pec nebo s výhodou kupolová pec, kde je hořlavinový materiál obsažen ve vsázce. Teplota tavení závisí na použitém materiálu a na vláknotvorném způsobu, ale obvykle je v rozmezí 1200 °C až 1600 °C, často od 1400 °C do 1550 °C.

Vlákna se mohou tvořit konvenčními způsoby jako je způsob za použití spřádacího stroje, výhodně nalitím do spřádacího stroje vybaveného alespoň dvěma spřádacími přeslicemi, jak je například popsáno v WO92/06047. Vlákna se vyrobí nalitím taveniny do prvního rotoru spřádacího stroje, poté tavenina pokračuje postupně do dalších po sobě následujících spřádacích rotorů, z nichž se postupně získávají vytvářená vlákna.

Produkty podle tohoto vynálezu lze použít k jakémukoli běžnému používání vláken MMV, jako tepelné izolace, snižování hluku a regulace, protipožární ochrana, růstová média, výztuže

a plniva.

Dále budou uvedeny příklady, kde v každém z těchto příkladů se uvádí anorganické materiály a organická vlákna, jež se podrobují drcení v tyčovém mlýně, na začátku se rozdrtí, pak se přidá vodný roztok ligninového pojiva v takovém množství, aby obsah vody ve směsi byl 12 % hmotnostních a obsah ligninu (hmotnost v suchém stavu) 4 % hmotnostní. Drcení pokračuje po 10 až 20 minut za teploty směsi v rozmezí od 20 °C do 50 °C a velikost částic je alespoň z 98 % hmotnostních pod 2 mm a alespoň z 80 % hmotnostních pod 80 µm hmotnostních pod 1 mm a alespoň z 50 % hmotnostních pod 0,5 µm hmotnostních. Směs se zahřívá v lopatkovém mísiči, kde je obsah vlhkosti 1 až 3 % hmotnostních. Alternativně se směs může sušit v sušárně s fluidním ložem při teplotě 60 °C dokud se nedosáhne žádaného obsahu vlhkosti. Směs prochází tvářecími prohlubněmi ve válcovém lisu, kde se směs lisuje za tlaku nad 20 kN na cm do tvaru granulí, jejichž velikost je typicky od 100 µm do 50 µm. Granule vycházejí z tohoto lisu po několika minutách a do vstupního dávkovače se přivádí kusová směs. tyto granule mají takovou pevnost po lisování, že je možné s nimi manipulovat ihned poté, co projdou výstupním místem. Je možné je nechat půl hodiny až hodinu, po kterýžto čas získají dodatečnou pevnost.

V každém případě se granule dávkují do kupolové pece spolu s koksem jako palivem. Granule jsou podstatnou částí při dávkování minerální dávky do pece. Teplota tavení v peci je 1610 °C. Tavenina postupuje z pece do rotoru spřádacího stroje tak, jak je popsáno v patentu WO92/06047. Výsledná vlákna se shromažďují a lze je vázat pomocí organického pojiva konvenčním způsobem.

Dále budou uvedeny příklady ilustrující tento vynález, přičemž nijak neomezují jeho obsah ani rozsah.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

7 % železná ruda

10 % dolomit

27 % oxid vápenatý

42 % křemičitý písek

14 % olivínový písek

a ligninové pojivo

chemické složení vláken (složky v relativních hmotnostních %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
59,3	0,8	0,2	6,4	19,9	11,8	0,1	0,5

Příklad 2

10 % dolomit

34 % oxid vápenatý

42 % křemičitý písek

14 % olivínový písek

a ligninové pojivo

chemické složení vláken (složky v relativních hmotnostních %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
60,4	0,8	0,2	1,0	24,5	11,7	0,1	0,5

Příklad 3

18 % dolomit

26 % oxid vápenatý

26 % křemičitý písek

10 % olivínový písek

20 % minerální odpadní vlna

a ligninové pojivo

chemické složení vláken (složky v relativních hmotnostních %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
52,0	0,8	0,2	0,8	28,7	16,0	0,3	0,2

Příklad 4

Způsob v podstatě stejný jako v příkladech 1 až 3 se provádí za použití 7 % křemenného písku 33 % olivínového písku, 48 % minerálních vláken s nízkým obsahem aluminy a 12 % apatitu spolu s 6%ním roztokem ligninsulfonatu vápenatého. Dodatečná vlhkost se dodává ke směsi při experimentech. V některých případech se přidává vlhký odpad z výroby papíru, přičemž použité množství papíru je v množství 9,6 % u suchého materiálu nebo 19,1 % suchého materiálu.

Zaznamenává se pevnost granulí po vytvrzení po 60 minutách.

Když ve směsi není papírový odpad a její vlhkost je od 1 % do 2 %v době po lisování, má pevnost 5,5 kN, ale když je obsah vlhkosti 4 %, má pevnost 1,3 kN.

U experimentů za použití vlhkého papírového odpadu je při obsahu vlhkosti 1 % až 2 % pevnost od 5 kN do 6 kN, při 19 % papírového odpadu je pevnost poněkud vyšší než při 9,6 % papírového odpadu.

Příklad 5

Aby bylo možné určit resistenci ligninového pojiva vůči degradaci v peci před tavením, provádí se následující test.

Granule se tvoří stejným způsobem jako v předcházejících příkladech z odpadů z výroby minerální vlny a z ligninsulfonatu vápenatého.

Pevnost granulí se zaznamenává, když teplota dosáhne

hodnoty 1200 °C.

Hlavní a nejvíce důležité zhoršení pevnosti začíná v rozmezí teploty 1135 °C až 1190 °C, což je stejné jako u granulí vázaných konvenčním hydraulickým pojivem. Granule se tedy začínají rozpadat při stejné teplotě, kdy dochází k významnému tavení (obvykle to je alespoň 1100 °C nebo 1200 °C nebo vyšší teplota). Výsledkem je, že vsázka se nerozpadá nad teplotou danou oblastí tavení, ale udržuje si přírodní kusový charakter, dokud se nedosáhne v peci tavné zóny. Dochází k malému poklesu pevnosti při teplotě 800 °C, ale nedochází k degradaci granulí.

Výhodné granule podléhají rozpadu pouze při teplotách nad 1100 °C a obvykle při nebo nad 1100 °C i když se použije organického pojiva.

Co se týče toho, že může kvalitě granulí napomáhat vlhkost směsi, jež se podrobuje lisování, obsahuje směs (měřeno jako hmotnostně oxidy) podstatné množství SiO_2 (obvykle nad 40 % nebo nad 50 %) s oxidy alkalických zemin a/nebo oxidů alkalických kovů (obvykle nad 20 % nebo nad 30 %), dohromady s oxidy některých polyvalentních kovů jako FeO , Al_2O_3 a TiO_2 (obvykle nad 1 % ale pod 15 % a obvykle pod 10 %). Množství CaO + MgO je často 20 % až 50 %. Množství CaO je často 15 až 35 %.

Překvapující je, že tyto nové ligninem vázané granule si podržují svou integritu do tak vysokých teplot a že nedochází k žádné degradaci při nižších teplotách, jež vede k významnému rozpadu.

Příklad 6

Granule se tvoří stejným způsobem z 15 % odpadu z výroby minerální vlny, z 15 % křemenného písku, 10 % olivínového písku, 18 % dolomitu, 26 % oxidu vápenatého, 5 % odpadu z chaluh a z ligninového pojiva.

chemické složení produktu (měřeno hmotnostně jako oxidy)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
49,47	0,84	0,27	0,82	31,16	15,65	0,32	0,46

Průmyslová využitelnost

Minerální skelná vlákna, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, jsou významná především pro stavebnictví a příbuzná průmyslová odvětví.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby MMV vláken majících nízký obsah Al_2O_3 , jež v sobě zahrnuje vytvoření taveniny tím, že se v peci roztaví vsázka obsahující granule z minerálního materiálu a tvarování vláken z této taveniny, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tavenina a vlákna mají takové složení, měřeno jako oxidy, že obsahují Al_2O_3 v množství pod 4 % hmotnostní a alespoň 50 % minerální vsázky jsou ligninem vázané granule jež mají obsah Al_2O_3 pod 4 % hmotnostní a které jsou vyrobeny tlakovým lisováním kusového minerálního materiálu majícím velikost částic alespoň z 90 % hmotnostních pod 2 mm, s pojivem, jež v podstatě neobsahuje hliník a jež obsahuje ligninové pojivo.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tlakové lisování se provádí za pomoci válcového lisu.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ligninem vázané granule se vyrábějí tlakovým lisováním při 10 až 20 kN/cm.
4. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ligninem vázané granule se vyrábějí mícháním kusového minerálního materiálu s pojivem za přítomnosti vody, působením pojiva začne směs houstnout a hustá, ztužená směs se za tlaku tvaruje lisováním.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že k houstnutí dochází při míchání za použití vyhřívaného mísiče a/nebo se směs zahřívá pomocí nepřímého vyhřívání tepelným výměníkem.
6. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň 80 % hmotnostních kusového minerálního materiálu, z něhož se vyrábí ligninem vázané granule, má částice o velikosti pod 1 mm.
7. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že se pojivo míchá s minerálním materiálem, přičemž se směs zahřívá a část minerálního materiálu se drtí na žádanou velikost částic za použití tyčového mlýna.
8. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň 70 % hmotnostních složek anorganického materiálu v ligninem vázaných granulích jsou materiály s teplotou tání nad 1450 °C.
9. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že pecí je kupolová pec.
10. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že MMV vlákna jsou vyrobena nalitím taveniny do prvního spřádacího rotoru spřádacího stroje, poté tavenina pokračuje postupně do dalších po sobě následujících spřádacích rotorů, z nichž se postupně

získávají vytvářená vlákna.

11. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a ě u j í c í s e t í m, že pojivo tvoří v podstatě pouze lignin.
12. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a ě u j í c í s e t í m, že lignin je ligninsulfonan vápenatý.
13. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a ě u j í c í s e t í m, že směs, z níž se tvoří granule, obsahuje vlákna.
14. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a ě u j í c í s e t í m, že granule si udrží svou pevnost v leci dokud nedojde k roztavení, teplota tavení je alespoň 1100 °C, a směs ze které se tvoří granule obsahuje z podstatné části (měřeno hmotnostně jako oxidy) SiO_2 (s výhodou nad 40 %) a oxidy kovů alkalických zemin a/nebo alkalických kovů (s výhodou 20 % až 50 % $\text{CaO} + \text{MgO}$).
15. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a ě u j í c í s e t í m, že směs, z níž se tvoří granule, obsahuje rostlinná vlákna.
16. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y - z n a ě u j í c í s e t í m, že vlákna mají toto složení, měřeno hmotnostně jako oxidy: 45 až 60 % SiO_2

0,5 až 4 % Al_2O_3 , 0,1 až 4 % TiO_2 5 až 12 % FeO , 10 až 25 % CaO , 8 až 18 % MgO , do 4 % Na_2O , do 2 % K_2O , do 6 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2 až 10 % P_2O_5 a do 10 % jiných látek.

17. Granule tvořené tlakovým lisováním kusového minerálního materiálu majícího velikost částic z alespoň 90 % hmotnostních pod 2 mm a majícího složení (měřeno hmotnostně jako oxidy) pod 4 % Al_2O_3 , nad 40 % SiO_2 a nad 20 % oxidů alkalických zemin a alkalických kovů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují jako pojivo lignin.
18. Granule podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují rostlinná vlákna.