

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045831**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента	(51) Int. Cl.	<i>C03B 1/00</i> (2006.01)
2023.12.28		<i>C03B 3/02</i> (2006.01)
(21) Номер заявки		<i>C03B 5/12</i> (2006.01)
202292221		<i>C03C 1/02</i> (2006.01)
(22) Дата подачи заявки		<i>C03C 13/06</i> (2006.01)
2021.01.29		<i>C03C 3/097</i> (2006.01)

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН**

(31) 20154748.6	(56) WO-A1-9928250
(32) 2020.01.30	US-A-5558690
(33) EP	
(43) 2022.10.14	
(86) PCT/EP2021/052197	
(87) WO 2021/152142 2021.08.05	
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:	
РОКВУЛ А/С (DK)	
(72) Изобретатель:	
Хансен Ларс Эльмекилле, Ларсен	
Эйвинд Волдбю (DK)	
(74) Представитель:	
Медведев В.Н. (RU)	

(57) Изобретением обеспечивается способ подготовки расплава для изготовления искусственных стекловидных волокон, в соответствии с которым исходный минеральный материал плавят в циклонной печи на газообразном топливе, и минеральная шихта содержит материал, включающий металлический алюминий.

B1

045831

045831
B1

Область техники

Изобретение относится к плавлению минерального исходного материала с получением минерального расплава с целью изготовления искусственных стекловидных волокон (man-made vitreous fibres, MMVF).

Уровень техники

Из уровня техники известны циклонные печи, предназначенные для плавления исходного минерального материала. Топливом для таких печей обычно служит уголь или кокс. Циклонные печи описаны, например, в документах WO 03/002469 и WO 2008/019780.

По ряду причин является предпочтительным использовать только газообразное топливо, а не уголь или смесь разных типов топлива. Экологические свойства газа лучше, чем угля. Его поставки более стабильны, например, в форме биогаза; его использование может быть нейтральным с точки зрения выбросов диоксида углерода. Выгодно также и то, что он дешевле, по меньшей мере, отчасти, благодаря меньшему углеродному налогу. Кроме этого, при использовании газа в меньшей степени требуется очистка от диоксида серы.

Однако в контексте циклонных печей на газообразном топливе было обнаружено, что получаемые продукты из MMVF подвержены чрезмерной усадке из-за спекания при воздействии высокой температуры. Усадка вызывает образование термических мостиков, что может быть критически важным в случае использования этих продуктов для противопожарной защиты. Вообще, менее плотные продукты подвержены большей усадке, чем продукты с высокой плотностью.

Было бы желательно обеспечить способ, при помощи которого можно изготовить расплав, пригодный для переработки с получением MMVF, с использованием циклонной печи для изготовления расплава, однако, при наличии возможности использовать газообразное топливо без неизбежной тенденции к чрезмерной усадке продукта. Также было бы желательно изготавливать продукты, менее склонные к усадке, даже в контексте циклонных печей на угле.

Сущность изобретения

Указанные выше задачи решены посредством способа настоящего изобретения, который представляет собой способ изготовления искусственных стекловидных волокон (man-made vitreous fibres, MMVF), содержащих по меньшей мере 3 вес.% оксидов железа, выраженных как Fe_2O_3 , при этом способ включает стадии, на которых

- обеспечивают циклонную печь;
- обеспечивают исходный минеральный материал, содержащий: (a) материал, включающий металлический алюминий, и (b) другой минеральный компонент,
- обеспечивают топливо и газ горения для циклонной печи;
- плавят исходный минеральный материал в циклонной печи с образованием минерального расплава; формируют из расплава MMVF.

Изобретение основано на признании того, что усадка консолидированных продуктов из MMVF в значительной степени зависит от отношения $FeO:Fe_2O_3$, т.е. от отношения $Fe(II):Fe(III)$. В циклонных печах на угле известного уровня техники восстановительные условия создают посредством угля, кокса или другого углеродсодержащего топлива в форме частиц. Это позволяет получить заданное отношение $Fe(II):Fe(III)$ и, следовательно, степень усадки консолидированных продуктов из MMVF, изготовленных из расплава, полученного в циклонной печи на угле, часто лежит в приемлемом диапазоне.

В циклонной печи на газообразном топливе нет таких же восстановительных условий, как в циклонной печи на угле. Аналогичная проблема может возникать и в случае других типов топлива, нежели уголь и кокс.

Авторами изобретения обнаружено, что эту проблему можно устранить путем введения небольшого количества металлического алюминия в исходный минеральный материал (минеральную шихту). Металлический алюминий вступает в высокоэкзотермическую реакцию с оксидом железа, тем самым, восстанавливая $Fe(III)$ и одновременно образуя Al_2O_3 , который является компонентом, входящим в химический состав MMVF.

Источником металлического алюминия в соответствии с настоящим изобретением может быть материал, содержащий от 45 вес.% металлического алюминия до 100 вес.% металлического алюминия, например до 99,5 вес.% или до 99 вес.% металлического алюминия, или алюминиевый шлак.

Алюминиевый шлак представляет собой твердые отходы производства алюминиевой промышленности и содержит, главным образом (обычно, от 50 до 90 вес.%), Al_2O_3 и около 0,5-10 вес.% металлического алюминия. Алюминиевый шлак может составлять от 5 до 30% всей минеральной шихты, например приблизительно 10 вес.%.

Некоторые источники алюминиевого шлака содержат остаточный аммиак. Для таких материалов является предпочтительным, чтобы алюминиевый шлак был подвергнут высокотемпературной обработке, например минимум при $800^{\circ}C$ для разложения аммиака. При более низкой температуре аммиак не будет разлагаться должным образом, вместо этого газообразный аммиак будет присутствовать в отходящем потоке, что, в свою очередь, часто сопряжено с необходимостью дополнительной обработки, направленной на удаление аммиака.

Для удаления аммиака алюминиевый шлак может быть введен непосредственно в верхнюю часть циклонной печи при комнатной температуре. Тем самым, алюминиевый шлак немедленно подвергается воздействию температуры, достаточно высокой для полного разложения какого-либо остаточного аммиака. Алюминиевый шлак может быть предварительно смешан с другим минеральным компонентом, однако, также может быть непосредственно введен в печь сам по себе.

Другой возможной стадией способа, направленной на удаление аммиака, является введение алюминиевого шлака в наиболее горячую часть системы циклонов предварительного нагрева, тем самым, он смешивается с другим минеральным компонентом, уже подогретым. Такая необязательная стадия может характеризоваться большим термическим коэффициентом полезного действия.

Если алюминиевый шлак не содержит аммиак или содержит его в количестве, не вызывающем проблем в циклонной печи, алюминиевый шлак, предпочтительно, предварительно смешивают с другими минеральными компонентами минеральной шихты и подают всю минеральную шихту в форме смеси в циклонную печь. Этот вариант выгоден тем, что гарантирует постоянный состав ММVF, производимых способом настоящего изобретения.

Алюминиевый шлак содержит от 0,5 до 10 вес.% металлического алюминия, от 50 до 90 вес.% оксида алюминия Al_2O_3 и от 0 до 49,5 вес.% других материалов. Предпочтительно, алюминиевый шлак содержит от 2 до 6 вес.% металлического алюминия. Другие материалы могут представлять собой SiO_2 , MgO и Fe_2O_3 . Предпочтительно, алюминиевый шлак содержит оксиды корунда, шпинели и муллита.

Алюминиевый шлак может характеризоваться регулируемым распределением частиц по размерам. Например, алюминиевый шлак может характеризоваться таким распределением частиц по размерам, в котором 90 вес.% частиц имеет размер менее 1 мм, предпочтительно, 90 вес.% менее 200 мкм. Средний размер частиц алюминиевого шлака может составлять от 10 до 100 мкм, например от 20 до 30 мкм.

Содержание металлического алюминия и оксида алюминия (и других компонентов) в пересчете на сухое вещество определяют стандартными методами. Например, содержание металлического алюминия может быть определено путем проведения реакции материала с сильным основанием, таким как $NaOH$. Количество металлического алюминия может быть определено на основании количества выделившегося газообразного водорода.

Источником алюминиевого шлака могут быть, предпочтительно, отходы промышленного производства алюминия. В частности, в процессе литья алюминия образуется определенное количество обогащенных оксидом алюминия отходов, которые обычно называют "алюминиевый шлак". В нем может содержаться значительная доля металлического алюминия, поэтому его подвергают обработке, направленной на извлечение металлического алюминия. Как правило, алюминиевый шлак размельчают, размалывают и просеивают. Таким образом, получают некоторое количество алюминия для перепродажи и обогащенную алюминием фракцию, которую направляют в печь для повторного использования. Побочным продуктом также является обогащенный оксидом алюминия порошок. Этот порошок может быть эффективным образом использован в качестве источника металлического алюминия в способе настоящего изобретения. Обогащенный оксидом алюминия порошок, полученный при обработке алюминиевого шлака (измельченный алюминиевый шлак), может содержать некоторое количество галогенсодержащих материалов (по весу), например от 1 до 10%, предпочтительно от 1 до 8%. В частности, галогенсодержащие материалы включают фторид и хлорид.

Обогащенную алюминием фракцию, необязательно, вместе с другими содержащими алюминий отходами подвергают переплавке в печи. Это может быть вращающаяся печь или печь для обжига. Содержащие алюминий отходы могут быть подвергнуты плазменному нагреву. Может быть использована обычная печь. В печь обычно вводят соль с целью снижения поверхностного натяжения алюминия и уменьшения окисления. Этот процесс позволяет получить фракцию алюминия для перепродажи, дополнительное количество алюминиевого шлака и солевой шлак. Солевой шлак может быть подвергнут влажной химической обработке (включающей промывку водой и высокотемпературную обработку) с получением солевой фракции, которую рециркулируют в печь, и дополнительного количества обогащенного оксидом алюминия порошка, который также может быть использован в качестве источника металлического алюминия в соответствии с изобретением. Этот продукт характеризуется меньшим содержанием галогенсодержащих материалов (например, фторида), чем обогащенный оксидом алюминия порошок, получаемый при обработке алюминиевого шлака (размолотый алюминиевый шлак). Содержание галогена (по весу) может составлять от 0 до 5%, часто по меньшей мере 0,5 или 1% и, предпочтительно, не превышает 3%.

В качестве альтернативы алюминиевому шлаку, как источник металлического Al может быть использован материал, содержащий от 45 до 100 вес.% металлического Al . Пригодными материалами являются гранулированный алюминий или один или несколько блоков металлического алюминия.

Блоки могут иметь надлежащую форму, например, стержней, брусков, болванок или другую форму. Блоки могут содержать от 45 до 100 вес.% металлического алюминия. Стержень металлического алюминия или блок иной формы может быть введен непосредственно в минеральный расплав в печи. Этот способ позволяет исключить чрезмерное или преждевременное окисление металлического алюминия до смешивания с ванной минерального расплава, тем самым, повышая эффективность процесса.

При использовании в настоящем контексте гранулированного алюминия (гранулята Al) требуется другое сочетание условий процесса, чем в случае алюминиевого шлака. Доля металлического Al в грануляте Al обычно намного больше, чем в алюминиевом шлаке. В алюминиевом шлаке металлический Al защищен от окисления большей долей других компонентов, таких как Al_2O_3 . Кроме этого, весовое процентное содержание алюминиевого шлака относительно общего количества минеральной шихты слишком велико, чтобы было оправдано его непосредственное добавление в ванну расплава, так как это снижало бы термический КПД. С другой стороны, количество гранулята Al, требуемое относительно общего количества минеральной шихты, намного меньше, приблизительно, 0,2 вес.% общего количества минеральной шихты в пересчете на металлический алюминий.

Следовательно, чтобы исключить преждевременное окисление металлического Al, гранулят Al вводят в циклонной печи непосредственно в ванну расплава или прямо над ванной расплава. Это можно описать как прямое введение. Предпочтительно, гранулят Al вводят посредством горелки или фурмы. Предпочтительно, используют кислородотопливную горелку с центральным каналом для транспорта гранулята Al.

Предпочтительно, гранулят Al вводят над поверхностью ванны расплава, например в точке на расстоянии до 50 от поверхности ванны расплава, предпочтительно до 30 см.

Гранулят может быть введен отдельно, как компонент исходного материала, который включает только гранулят Al. В качестве альтернативы, он может быть предварительно смешан с наполнителем, и смесь гранулята Al и наполнителя введена в печь как смешанный компонент исходного материала. Надлежащие наполнители включают различные исходные материалы, которые могут представлять собой используемые дополнительные исходные материалы. Например, гранулят Al может быть до введения в циклонную печь смешан с мелкодисперсной фракцией фильтра (т.е. мелкодисперсными частицами исходного материала, извлекаемыми из выпускного фильтра циклонной печи). Надлежащее процентное содержание гранулята Al в смеси с наполнителем составляет от 1 до 90%, например от 10 до 70%, например от 15 до 50%. Благодаря использованию смеси гранулята Al с другими исходными материалами может быть улучшено регулирование дозирования металлического алюминия в данном процессе.

Гранулят Al хорошо смешивается с расплавом, так как величины плотности расплава и металлического алюминия близки.

Кроме этого, гранулят Al является намного более чистым материалом, чем алюминиевый шлак, и, например, не требует затрат на удаление аммиака.

Размер частиц (средний диаметр частицы, при этом за диаметр частицы принимается наибольшее измерение частицы вне зависимости от того, является ли частица сферической) гранулята Al может не превышать 15 мм, например составлять менее 10 мм, например менее 5 мм. В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения размер частиц (средний диаметр частицы, при этом за диаметр частицы принимается наибольшее измерение частицы несмотря на то, является ли частица сферической) гранулята Al может не превышать 3 мм, например составлять менее 2 мм, например менее 1 мм.

Время пребывания минерального материала в форме частиц и минерального расплава в циклонной печи меньше, чем в плавильных печах других типов, таким образом, в данном способе важно, что кинетика реакции очень быстрая.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения MMVF характеризуются следующим содержанием компонентов в пересчете на оксиды, выраженным в весовых процентах:

SiO_2 : по меньшей мере 30, 32, 35 или 37; не более 51, 48, 45 или 43;

CaO : по меньшей мере 8 или 10; не более 30, 25 или 20;

MgO : по меньшей мере 2 или 5; не более 25, 20 или 15;

FeO (включая Fe_2O_3): по меньшей мере 4 или 5; не более 15, 12 или 10;

$FeO+MgO$: по меньшей мере 10, 12 или 15; не более 30, 25 или 20;

Na_2O+K_2O : ноль или по меньшей мере 1; не более 10;

$CaO+Na_2O+K_2O$: по меньшей мере 10 или 15; не более 30 или 25;

TiO_2 : ноль или по меньшей мере 1; не более 6, 4 или 2;

TiO_2+FeO : по меньшей мере 4 или 6; не более 18 или 12;

V_2O_5 : ноль или по меньшей мере 1; не более 5 или 3;

P_2O_5 : ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5;

другие: ноль или по меньшей мере 1; не более 8 или 5.

Волокна, предпочтительно, характеризуются температурой плавления более $800^{\circ}C$, более предпочтительно, более $1000^{\circ}C$.

MMVF, изготовленные способом настоящего изобретения, предпочтительно имеют следующий состав в весовых процентах:

SiO_2 от 35 до 50;

Al_2O_3 от 12 до 30;

TiO_2 до 2;

Fe_2O_3 от 3 до 12;

CaO от 5 до 30;

MgO до 15;
 Na₂O от 0 до 15;
 K₂O от 0 до 15;
 P₂O₅ до 3;
 MnO до 3;
 В₂O₃ до 3.

Другой предпочтительный состав ММVF в весовых процентах следующий:

SiO₂ 39-55%, предпочтительно 39-52%;
 Al₂O₃ 16-27%, предпочтительно 16-26%;
 CaO 6-20%, предпочтительно 8-18%;
 MgO 1-5%, предпочтительно 1-4,9%;
 Na₂O 0-15%, предпочтительно 2-12%;
 K₂O 0-15%, предпочтительно 2-12%;
 R₂O (Na₂O+K₂O) 10-14,7%, предпочтительно 10-13,5%;
 P₂O₅ 0-3%, предпочтительно 0-2%;
 Fe₂O₃ (всего железа) 3-15%, предпочтительно 3,2-8%;
 В₂O₃ 0-2%, предпочтительно 0-1%;
 TiO₂ 0-2%, предпочтительно 0,4-1%;
 другие 0-2,0%.

Предпочтительный диапазон содержания SiO₂ составляет 39-44%, в частности 40-43%. Предпочтительный диапазон содержания CaO составляет 9,5-20%, в частности 10-18%.

Содержание Al₂O₃ лежит, предпочтительно, в диапазоне от 16 до 27%, предпочтительно больше 17% и/или, предпочтительно, меньше 25%, и сумма SiO₂ и Al₂O₃, предпочтительно, составляет от 57 до 75%, предпочтительно, больше 60% и/или, предпочтительно, меньше 72%. Количество оксидов щелочных металлов (натрия и калия) (R₂O) в данной композиции волокон, предпочтительно, довольно большое, но ограничено диапазоном 10-14,7%, предпочтительно, от 10 до 13,5%, при этом количество оксида магния равно по меньшей мере 1%.

Предпочтительно, Al₂O₃ присутствует в количестве 17-25%, в частности 20-25%, в частности 21-24,5%, в частности около 22-23 или 24 вес.% Преимущественно, содержание оксида магния составляет по меньшей мере 1,5%, в частности 2%, предпочтительно 2-5%, особенно предпочтительно >2,5% или 3%.

В том случае, когда Al₂O₃ присутствует в количестве по меньшей мере 22% вес, количество оксида магния составляет, предпочтительно по меньшей мере 1%, преимущественно около 1-4%, предпочтительно, 1-2%, в частности 1,2-1,6%. Содержание Al₂O₃, предпочтительно, ограничено 25%, чтобы температура ликвидуса оставалась достаточно низкой. Когда Al₂O₃ присутствует в меньшем количестве, например около 17-22%, количество оксида магния составляет, предпочтительно, по меньшей мере 2%, в частности около 2-5%.

Общее количество оксидов Fe и Mg важно с точки зрения регулирования усадки изолирующих ММVF. Кроме этого, отношение Fe(II):Fe(III) влияет на параметры изолирующих ММVF при пожаре, когда окисление Fe(II) до Fe(III) является благоприятным процессом.

Преимущественно, волокна характеризуются отношением Fe(II):Fe(III) более 2, например более 3. Доля Fe(3+) относительно всего Fe в расплаве до стадии волокнообразования и в ММVF, вообще, меньше 5%, предпочтительно меньше 3%. Это благоприятно для предотвращения усадки.

Количество Fe(2+) и Fe(3+) может быть определено методом Мессбауэра (Mössbauer), описанным в "The ferric/ferrous ratio in basalt melts at different oxygen pressures", Helgason et al., Hyperfine Interact., 45 (1989) pp 287-294.

Общее количество железа в расплаве или композиции волокон относительно всех оксидов в расплаве или волокнах рассчитывается как Fe₂O₃. Это является стандартным способом выражения количества железа, присутствующего в подобных ММVF, шихте или расплаве. Реальное весовое процентное содержание FeO и Fe₂O₃ будет изменяться в зависимости от соотношения оксидов железа и/или состояние окисления-восстановления расплава. Например

Таблица 1

Fe(3+)	Fe(2+)/Fe(3+)=80/20		Fe(2+)/Fe(3+)=97/3	
Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
% вес./вес.	% вес./вес.	% вес./вес.	% вес./вес.	% вес./вес.
Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
3	2,2	0,6	2,6	0,09
4	2,9	0,8	3,5	0,12
5	3,6	1,0	4,4	0,15
6	4,3	1,6	5,2	0,18
7	5,0	1,4	6,1	0,21
8	5,8	1,6	7,0	0,24

Таким образом, специалистам понятно, что реальное весовое процентное содержание присутствующих оксидов железа будет зависеть от отношения Fe(2+) и Fe(3+).

Для формирования ММVF из минерального расплава может быть применен любой способ. В частности, может быть использовано наружное центрифугирование (каскадная прядильная машина) или внутреннее центрифугирование (вращающийся стакан).

В способе, соответствующем изобретению, может быть использовано любое надлежащее топливо, такое как метан, пропан, другое газообразное топливо, нефть, уголь и другое жидкое топливо и твердое топливо в форме частиц. Предпочтительно, используют газообразное топливо. В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения используют биогаз с целью снижения воздействия процесса на окружающую среду.

В соответствии с данным способом газ горения содержит кислород, участвующий в горении топлива. Газ горения может представлять собой воздух естественного состава, чистый кислород или обогащенный кислородом воздух.

Краткое описание чертежей

На фигуре показан пример компоновки циклонной печи и системы циклонов предварительного нагрева.

Подробное описание изобретения

На фигуре показана циклонная печь 1, которая включает верхнюю цилиндрическую часть, нижнюю часть в форме усеченного конуса и цилиндрическую базовую часть. Предварительно нагретый минеральный материал (содержащий или не содержащий компонент, являющийся источником металлического алюминия) вводят в циклонную печь по каналу 3 смешанного минерального материала. Топливо подают по каналу 2. Минеральный материал вводят одновременно с воздухом горения, подаваемым по каналу 4, и вторичным воздухом, который подают по линии подачи 5 сжатого воздуха и вводят в циклонную печь через фурму (не показана), чтобы обеспечить тщательное перемешивание топлива с воздухом горения и поддерживать циркуляционное течение газов горения и суспендированного материала в циклонной печи 1. Небольшое количество газа горения и топлива отводят из основной линии подачи, ведущей в верхнюю часть циклонной печи, и направляют в нижнюю часть циклонной печи по линиям, обозначенным на фигуре как 6 и 7 соответственно. Вторичное топливо, такое как природный газ, вводят по линии 8 в базовую часть циклонной печи.

Топливо сгорает в газе горения, предпочтительно, представляющем собой чистый кислород или обогащенный кислородом воздух, в циклонной печи, тем самым, расплавляя минеральную шихту.

Когда в качестве источника металлического алюминия используют алюминиевый шлак, он может быть смешан с другим минеральным компонентом, после чего подан в бункер 19. Из бункера 19 минеральную шихту, содержащую алюминиевый шлак, подают во второй канал 14 и подогревают во втором циклоне 13 предварительного нагрева. Затем минеральную шихту вводят в первый канал 11 и направляют в первый циклон 12 предварительного нагрева. Преимуществом этого варианта является простота поддержания постоянного соотношения между содержанием металлического алюминия и других минеральных компонентов минеральной шихты.

В качестве альтернативы, когда в качестве источника металлического алюминия используют алюминиевый шлак, он может быть при комнатной температуре подан в бункер 20, и из бункера 20 - в первый канал по потоку ниже других минеральных компонентов минеральной шихты, которые подают из бункера 19, как описано выше для первого варианта. Алюминиевый шлак смешивается с подогретым другим минеральным компонентом в потоке воздуха. Этот вариант полезен, когда алюминиевый шлак содержит некоторое количество остаточного аммиака, и имеются ограничения на содержание аммиака в отходящем газе.

Другой вариант заключается во введении алюминиевого шлака непосредственно в циклонную печь 1 у устья канала 3. В этом варианте термический КПД ниже, однако, гарантируется полное разложение остаточного аммиака в алюминиевом шлаке благодаря высокой температуре в циклонной печи 1.

Когда в качестве источника металлического алюминия используют алюминиевый гранулят или блоки, металлический алюминий вводят непосредственно в циклонную печь 1.

Металлический алюминий может быть обеспечен в форме алюминиевого гранулята и введен в точку 8 через кислородотопливную горелку с центральной фурмой для металлического алюминия. Другую минеральную шихту подают из бункера 19 и подогревают, как описано выше.

В качестве альтернативы, металлический алюминий может быть обеспечен в виде блока, имеющего форму стержня, бруска или болванки. Алюминиевый блок, предпочтительно, вводят в циклонную печь отдельно от исходного материала в форме частиц, он может быть введен непосредственно в ванну расплава. Алюминиевые блоки меньшего размера могут быть введены в печь через выходные отверстия горелок. Более крупные алюминиевые блоки могут быть поданы в печь через впуск в верхней части печи. Кусковой алюминий может быть введен путем дутья или иным способом непосредственно в ванну расплава у основания печи; это может быть предпочтительным с точки зрения сведения к минимуму окисления алюминия циркулирующими в печи газами, и, тем самым, достижения максимального эффекта от взаимодействия металлического алюминия с другими минеральными компонентами.

Во всех этих случаях минеральная шихта плавится в циклонной печи 1, образующийся минеральный расплав собирается в базовой части циклонной печи 1 и выходит из печи через выпуск 9. Отходящие газы, образующиеся при горении топлива, подают по дымоходу 10 вверху циркуляционной камеры сгорания в первый канал 11, где их используют для нагревания минеральных материалов. Затем отходящие газы поступают в первый циклон 12 предварительного нагрева, где их отделяют от минеральной шихты. Из первого циклона 12 предварительного нагрева отходящие газы по каналу 14 поступают во второй циклон 13 предварительного нагрева. После второго циклона 13 предварительного нагрева отходящие газы по каналу 15 проходят через циклонный пылеуловитель 16 в камеру 17, где осуществляют косвенный теплообмен с газом горения с целью подогревания газа горения. Затем отходящие газы подвергают обработке, делающей их безопасными для выброса в атмосферу, например, в фильтре 18 и, если нужно, на установке обессеривания. Мелкодисперсная фракция с фильтра 18 может быть рециркулирована в печь 1.

Некоторое количество минеральной шихты может уноситься отходящими газами из второго циклона 13 предварительного нагрева по каналу 15. Его отделяют от отходящих газов в циклонном пылеуловителе 16 и рециркулируют по каналу 22, соединяя с подогретыми минеральными материалами.

Отходящие газы выходят из циркуляционной камеры сгорания по дымоходу 10. Они поступают в первый канал 11, где их быстро охлаждают закалочным воздухом от температуры в диапазоне от 1500 до 1900°C, обычно около 1650°C, до температуры в диапазоне от 900 до 1200°C, обычно около 1100°C. Наличие горячих отходящих газов с температурой более 800°C является выгодным, в частности, когда нужно удалять аммиак из алюминиевого шлака до его плавления.

Исходные материалы, используемые в качестве других минеральных компонентов минеральной шихты, могут быть выбраны, как известно, из широкого спектра источников. Они включают базальт, диабаз, нефелин сиенит, стеклобой, боксит, кварцевый песок, известняк, разорит, тетраборат натрия, доломит, соду, оливиновый песок, поташ. Также могут быть использованы отходы.

Волокна MMV могут быть изготовлены из минерального расплава обычным образом. Как правило, применяют способ волокнообразования путем центрифугирования.

Например, волокна могут быть изготовлены с использованием технологии вращающегося стакана, из которого расплав выбрасывается наружу через перфорацию. Расплав преобразуют в волокна с использованием технологии вращающегося стакана (также иногда описываемой как технология внутреннего центрифугирования). В конце подводного канала до подачи во вращающийся стакан расплав, предпочтительно, имеет температуру в диапазоне от 1260 до 1300°C. Предпочтительно, при переходе из подводного канала во внутреннюю часть вращающегося стакана расплав охлаждается таким образом, что температура расплава, проходящего через перфорацию вращающегося стакана, лежит в диапазоне от 1150 до 1220°C.

Вязкость расплава во вращающемся стакане лежит в диапазоне от 50 до 400 Па·с, предпочтительно от 100 до 320 Па·с, более предпочтительно от 150 до 270 Па·с. Если вязкость слишком мала, волокна заданной толщины не образуются. Если вязкость слишком велика, расплав не проходит через отверстия во вращающемся стакане с надлежащей скоростью вытягивания, что может приводить к блокированию отверстий вращающегося стакана.

Предпочтительно, расплав преобразуют в волокна способом вращающегося стакана при температуре от 1160 до 1210°C. Вязкость расплава, предпочтительно, лежит в диапазоне 100-320 Па·с при температуре прядения.

В одном из альтернативных способов волокнообразования расплав может отбрасываться вращающимся диском, волокнообразование может быть активировано дутьевым газом, пропускаемым струями через расплав.

В одном из предпочтительных способов, волокнообразование осуществляют путем наливания расплава на первый ротор каскадной прядильной машины. Предпочтительно, в этом случае расплав наливают на первый из набора, состоящего из двух, трех или четырех роторов, каждый из которых вращается вокруг, по существу, горизонтальной оси, при этом расплав отбрасывается первым ротором, главным образом, на второй (ниже расположенный) ротор, хотя некоторое количество может сбрасываться в первого ротора в форме волокон, со второго ротора расплав сбрасывается в форме волокон, хотя некоторое количество может отбрасываться на третий (ниже расположенный) ротор и т.д.

MMVF могут быть собраны и консолидированы с образованием консолидированного продукта, содержащего MMVF. Обычно, такой продукт может содержать дополнительные компоненты, такие как связующее, при этом, MMVF является основным компонентом. Волокна, получаемые в процессе прядения, предпочтительно собирают на ленточный конвейер. Связующее может быть нанесено на MMVF либо в процессе волокнообразования, либо после волокнообразования. Связующее может быть нанесено на MMVF путем распыления. Может быть использовано связующее традиционных для волокон каменной ваты типов. Затем связующее отверждают, получая готовый продукт. MMVF со связующим, как правило, отверждают в вулканизационной печи, обычно, потоком горячего воздуха. Поток горячего воздуха может быть направлен на MMVF со связующим снизу или сверху или с переменных направлений в

разных зонах в направлении длины вулканизационной печи. После отверждения затвердевшая композиция связующего скрепляет волокна, образуя среди волокон структурно когерентную матрицу.

MMVF после сбора могут быть консолидированы, например, путем перекрестной укладки и/или продольного сжатия и/или вертикального сжатия, как известно в данной области. Обычно, консолидацию проводят до отверждения связующего.

MMVF, изготовленные способом настоящего изобретения, и MMVF настоящего изобретения характеризуются превосходной стойкостью при 1000°C. MMVF могут быть преобразованы в продукт, предназначенный для использования в любом из традиционных вариантов применения MMVF, например для звуко- или теплоизоляции и противопожарной защиты. К таким продуктам относятся изоляционные продукты, такие как фетр, гранулят, плиты, рулоны, участки трубы и другие продукты, такие как потолочные плитки, стеновые плитки, фасадные элементы, акустические элементы и волокно в массе. Продукт может быть использован в среде с высокой температурой, например по меньшей мере от 400 до 1000°C.

Продукт может иметь любую плотность, соответствующую варианту применения и известную в данной области. Например, плотность может лежать в диапазоне от 20 до 1200 кг/м³, предпочтительно от 20 до 300 кг/м³, более предпочтительно от 20 до 150 кг/м³.

Преимущества с точки зрения усадки наблюдаются для всех типов продуктов, однако, обнаружено, что особенно существенное сокращение усадки происходит, когда плотность продукта относительно низкая, например не более от 50 кг/м³.

Любой из предпочтительных признаков, раскрытых в настоящем изобретении, считается раскрытым в сочетании с любым другим предпочтительным признаком.

Примеры

Пример 1.

Контрольные образцы консолидированных продуктов из MMVF приготовили из минерального расплава (контрольной шихты) следующего состава.

Таблица 2

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
42,6	18,5	0,5	6,9	0,0	18,9	9,2	1,9	0,8	0,2	0,5

Изготовили контрольные отвержденные продукты с плотностью 30 кг/м³. Минеральный расплав готовили в циклонной печи, соответствующей показанной на фигуре.

Соответствующие изобретению образцы консолидированных продуктов из MMVF приготовили с использованием MMVF, выпряжденных из минеральной шихты, состав которой представлен в табл. 2, с добавлением 0,4 вес.% гранулята Al (эквивалентного 0,2 вес.% Al). Добавленный гранулят Al был введен помимо всех компонентов, перечисленных в табл. 2. Плотность примерных продуктов также составляла 30 кг/м³.

Поверхностную усадку контрольных продуктов и примерных продуктов измеряли способом внутреннего испытания, состоящим из 5 стадий:

- 1) нарезка, измерение и взвешивание образцов испытываемой единицы продукции;
- 2) выбор репрезентативных образцов испытываемой единицы продукции;
- 3) удаление связующего при 590°C;
- 4) спекание образцов при 1000°C +/-20°C в течение 30 мин; и
- 5) измерение площади спеченных образцов.

Усадку оценивали как % сокращения площади поверхности каждого продукта. Главная поверхность каждого продукта, усадку которой измеряли, эквивалентна главной поверхности, которая была бы наблюдаемый в готовом продукте. Например, измеряли сокращение длины и ширины пластины, но не ее толщины.

Относительная поверхностная усадка исходной шихты с добавлением и без добавления гранулята алюминия.

Таблица 3

Испытания с использованием гранулята алюминия

Номер образца	Усадка контрольных образцов	Усадка образцов, соответствующих изобретению
1	87,7	72,7
2	103,6	79,0
3	83,7	75,0
4	117,6	
5	107,6	
Нормализованная	100,0	75,6
средняя усадка		

Пример 2.

Контрольные образцы приготовили так же, как в примере 1.

Образцы, соответствующие изобретению, приготовили так же, как контрольные образцы, однако, добавляли алюминиевый шлак.

Таблица 4

Испытания с использованием алюминиевого шлака		
Номер образца	Усадка контрольных образцов	Усадка образцов, соответствующих изобретению
1	100,2	45,6
2	99,8	51,2
3		46,5
4		54,1
Нормализованная средняя усадка	100,0	49,4

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления искусственных стекловидных волокон (ММVF), содержащих по меньшей мере 3 вес.% оксидов железа, выраженных как Fe_2O_3 , при этом способ включает стадии, на которых обеспечивают топливо и газ горения для циклонной печи с газообразным топливом; плавят исходный минеральный материал, который содержит: (а) материал, включающий металлический алюминий, и (б) другой минеральный компонент, в циклонной печи с образованием минерального расплава;

формируют из расплава ММVF.

2. Способ по п.1, в котором материал, включающий металлический алюминий, имеет форму частиц.

3. Способ по п.1 или 2, в котором материал, включающий металлический алюминий, представляет собой алюминиевый шлак.

4. Способ по п.3, где

система циклонов предварительного нагрева соединена с циклонной печью,

указанный способ дополнительно содержит стадии, на которых

генерируют горячие отходящие газы в циклонной печи; и

направляют горячие отходящие газы из циклонной печи в систему циклонов предварительного нагрева,

при этом алюминиевый шлак подают в систему циклонов предварительного нагрева до плавления в циклонной печи так, что до стадии плавления алюминиевый шлак предварительно нагревается.

5. Способ по п.4, в котором система циклонов предварительного нагрева включает первый циклон предварительного нагрева и второй циклон предварительного нагрева, при этом отходящие газы направляют из циклонной печи в первый циклон предварительного нагрева и из первого циклона предварительного нагрева - во второй циклон предварительного нагрева, а из второго циклона предварительного нагрева - в выпускное отверстие, при этом алюминиевый шлак смешивают с другим минеральным компонентом и подают полученный исходный минеральный материал во второй циклон предварительного нагрева, транспортируют из второго циклона предварительного нагрева в первый циклон предварительного нагрева, а затем транспортируют из первого циклона предварительного нагрева в циклонную печь.

6. Способ по п.4, в котором система циклонов предварительного нагрева включает первый циклон предварительного нагрева и второй циклон предварительного нагрева, при этом отходящие газы направляют из циклонной печи в первый циклон предварительного нагрева и из первого циклона предварительного нагрева - во второй циклон предварительного нагрева, а из второго циклона предварительного нагрева - в выпускное отверстие,

при этом другой минеральный компонент подают во второй циклон предварительного нагрева и транспортируют из второго циклона предварительного нагрева в первый циклон предварительного нагрева,

при этом алюминиевый шлак подают в первый циклон предварительного нагрева, где он смешивается с другим минеральным компонентом в потоке отходящих газов с образованием исходного минерального материала, и

транспортируют исходный минеральный материал из первого циклона предварительного нагрева в циклонную печь.

7. Способ по любому из пп.2-6, в котором алюминиевый шлак содержит от 0,5 до 10 вес.% металлического алюминия и от 50 до 90 вес.% оксида алюминия.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором от 5 до 30 вес.% исходного минерального материала составляет алюминиевый шлак.

9. Способ по п.1, в котором материал, включающий металлический алюминий, представляет собой материал, включающий от 45 до 100 вес.% металлического алюминия.

10. Способ по п.9, в котором материал, включающий металлический алюминий, представляет собой алюминиевый гранулят.

11. Способ по п.10, в котором алюминиевый гранулят вводят путем непосредственной подачи в циклонную печь.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором исходный минеральный материал содержит от 0,1 до 0,5 вес.% металлического алюминия.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором волокна характеризуются отношением Fe(II):Fe(III) более 2, например более 3.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий консолидацию ММVF с получением консолидированного продукта, содержащего волокна.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ММVF характеризуются следующим содержанием оксидов, вес. %:

SiO₂ от 35 до 50;

Al₂O₃ от 12 до 30;

TiO₂ до 2;

Fe₂O₃ от 3 до 12;

CaO от 5 до 30;

MgO до 15;

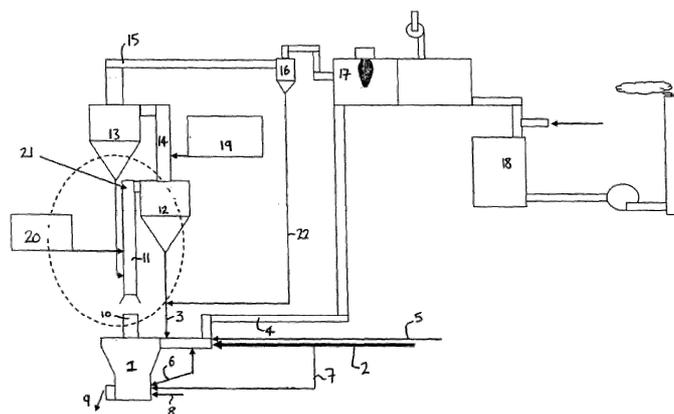
Na₂O от 0 до 15;

K₂O от 0 до 15;

P₂O₅ до 3;

MnO до 3;

B₂O₃ до 3.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2