



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37272 (13) C2

(51) 7 D01F9/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЦИРКОНІЄВМІСНОГО ГЛИНОЗЕМНОГО ВОЛОКНА

(21) 97115433

(22) 12.11.1997

(24) 15.05.2001

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Дергапуцька Лариса Олександрівна, Васильєва Наталія Михайлівна, Мартиненко Валерій Владленович

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ"

(56) Патент Японії № 61 – 186518, 20.08.1886

(57) Спосіб отримання цирконієвмісного глиноземного волокна, який включає приготування прядильного розчину із водорозчинних солей алюмінію, цирконію, колоїдного кремнезему, стабілізуючої високотемпературні форми ZrO_2 добавки та органічного полімеру, концентрування розчину, розведення його до в'язкості, що придатна для

формування волокон, їх сушіння та випал, який відрізняється тим, що при змішуванні прядильного розчину використовують водорозчинні солі алюмінію, цирконію, стабілізуючу добавку і 10–60% від загальної маси органічного полімеру, а розводять прядильний розчин до в'язкості, що придатна для формування, органічним полімером у кількості 40–90% від загальної маси, який змішано з колоїдним кремнеземом, при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

сіль алюмінію, в перерахунку на Al_2O_3	54–84
сіль цирконію, в перерахунку на ZrO_2	6–28
стабілізуюча добавка, в перерахунку на оксид	0,1–3
колоїдний кремнезем, в перерахунку на SiO_2	1–8
полімер органічний, на суху речовину	2–16

Винахід відноситься до галузі виробництва високовогнетривких волокнистих матеріалів на основі оксидів алюмінію та цирконію, які можуть знайти застосування як пружно-еластичний теплоізоляційний засіб та вихідний компонент жорстково-волокнистих зв'язаних футерувальних матеріалів для високотемпературних теплових агрегатів.

Під час монтажу футерівок теплових агрегатів основними вимогами, які висувають до волокнистих теплоізоляційних матеріалів, є достатня міцність та пружність, мінімальний вміст неволокнистих включень. Засмічення волокнистого матеріалу неволокнистими включеннями погіршує теплоізолюючі властивості за рахунок збільшення об'ємної ваги, погіршує зв'язність волокон в матеріалі.

Відомий спосіб отримання глиноземних волокон, модифікованих оксидом цирконію. Спосіб полягає у приготуванні водного шлікеру тонкомеленого корунду з добавкою ZrO_2 . Із шлікера отримують волокна-сирець, які далі висушують при 80–110°C та обпалюють при 600° і 1940°C. У результаті отримують волокна діаметром 10–25 мкм з вмістом $Al_2O_3 \geq 60\%$ і 15–25% ZrO_2 (патент США № 4753904, МКВ⁴ C04B35/10, опубл. 28.06.88).

Вада цього способу полягає в тому, що отримані волокна мають великий діаметр і жорсткість. Отримати пружний матеріал з діаметром волокон менше 10 мкм цим способом неможливо.

Також відомий спосіб виготовлення прядильного розчину для отримання цирконієвмісного глиноземного волокна, який дозволяє одержувати тонкі, досить пружні волокна (патент Японії № 61–186517, МКВ⁴ D01F9/08, опубл. 20.08.86). Спосіб полягає у виготовленні прядильного розчину. Далі прядильний розчин концентрують, формують волокно-сирець і обпалюють. Волокна після випалу мають тонкий діаметр і хорошу еластичність.

Проте прядильні розчини, які отримано цим способом, протягом короткого часу, навіть при кімнатній температурі, желеють та позбуваються волокноутворюючих властивостей. Отримувати волокна із цих розчинів у промислових умовах неможливо.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу за технічною суттю та здобутим результатом є спосіб отримання цирконієвмісного волокна (патент Японії № 61–186517, МКВ⁴ D01F9/08, опубл. 20.08.86), в якому для запобігання желюванню Zr-вмісного прядильного розчину із солей Al, Zr, колоїдного SiO_2 та органічного полімеру прядильний розчин піддають сушінню. Отриманий

сухий матеріал розпускають у воді або вихідному розчині солей до в'язкості, яка придатна до формування. Волокна формують, висушують і обпалюють. У результаті отримують тонкі, досить пружні волокна.

Проте з бігом часу за рахунок желювання прядильні властивості розчину погіршуються і при формуванні з нього волокон утворюється велика кількість неволокнистих включень, пружність обпалених волокон погіршується, і через деякий час розчин цілком втрачає волокнуутворюючі властивості.

В основу винаходу поставлено задачу створення способу отримання цирконієвмісного глиноземного волокна, в якому розведення прядильного розчину до в'язкості, що придатна до формування, здійснюють частиною органічного полімеру, який змішано з колоїдним кремнеземом, що забезпечує збільшення часу придатності прядильного розчину для формування, підвищення пружності рулонного матеріалу та зниження у ньому кількості неволокнистих утворень, що в свою чергу поліпшує монтажні властивості ізоляції, підвищує термін служби футерівки та знижує тепловитрати в теплових агрегатах.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання цирконієвмісного глиноземного волокна, який включає приготування прядильного розчину із водорозчинних солей алюмінію, цирконію, колоїдного кремнезему, стабілізуючої високотемпературні форми ZrO_2 добавки та органічного полімеру, концентрування розчину, розведення його до в'язкості, що придатна для формування волокон, їх сушіння та випал, відповідно до винаходу передбачає, що при змішуванні прядильного розчину використовують водорозчинні солі алюмінію, цирконію, стабілізуючу добавку і 10–60% від загальної маси органічного полімеру, а розводять прядильний розчин до в'язкості, що придатна для формування, органічним полімером у кількості 40–90% від загальної маси, який змішано з колоїдним кремнеземом, при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

сіль алюмінію, в перерахунок на Al_2O_3	54–84;
сіль цирконію, в перерахунок на ZrO_2	6–28;
стабілізуюча добавка, в перерахунок на оксид колоїдний кремнезем, в перерахунок на SiO_2	0,1–3;
полімер органічний, на суху речовину	1–8;
	2–16.

Зазначені відміни дозволяють змінити механізм структурування прядильного розчину. Введення лужного ($pH = 8–9$) колоїдного кремнезему, який змішано з органічним полімером, на етапі розведення прядильного розчину забезпечує розташування колоїдних частинок SiO_2 , які "захищено" органічним полімером, поміж вузлами гелевої структури, яку утворено поліконденсацією комплексів $Al-Zr$, що мають сильно кислотну реакцію ($pH = 1–2$). У запропонованому винаході виключено взаємодію різних по кислотності середовищ з

утворенням гідроксидів із більш "жорсткою" структурою, ніж ланцюжкові полімери комплексів $Al-Zr$, що і забезпечує більш довгий час стабільності волокнуутворюючих властивостей прядильного розчину.

Для здійснення способу використовують водорозчинні солі алюмінію, цирконію, наприклад, оксихлориди, ацетати, оксинітрати, колоїдний кремнезем, добавки, що стабілізують високотемпературні (тетрагональну і кубічну) фази ZrO_2 , у вигляді оксидів або солей, водорозчинний органічний полімер, наприклад, полівініловий спирт (ПВС) або поліетиленоксид (ПЕО).

Сутність способу полягає у наступному.

Оксинітрат алюмінію розчиняють в мінімальному об'ємі води. Оксихлорид та ацетат алюмінію використовують у вигляді розчинів, що випускаються промисловістю.

Оксихлорид, ацетат і оксинітрат цирконію розчиняють у мінімальному об'ємі води, вводять у розчин стабілізуючі добавки. Як стабілізуючі добавки використовують сполуки ітрію, кальцію, магнію у вигляді оксидів або солей. Отриманий розчин змішують з розчином вищеперелічених солей алюмінію та частиною розчину ПВС або ПЕО (10–60% від загальної маси органічного полімеру, який вводиться).

Одержану суміш концентрують до в'язкості 5–10 Па·с. Далі в отриманий розчин добавляють суміш частини полімеру, що залишилась (40–90% від загальної маси полімеру), та колоїдного кремнезему. В результаті отримують прядильний розчин з в'язкістю 1,5–2,5 Па·с, який має прядильні властивості тривалий час (144–192 год.).

Зміни послідовності приготування прядильного розчину та співвідношення компонентів неминуcho приводять до желювання та втрати волокнуутворюючих властивостей протягом 1–4 год.

Із отриманого прядильного розчину "сухим методом" формують волокна-сирець, які далі висушують та обпалюють при температурі вище температури розкладання солей і органічних речовин (не менше $600^\circ C$).

Запропонований винахід ілюструється прикладами, які наведено в таблиці.

Із таблиці видно, що прядильний розчин за запропонованим способом у порівнянні з прототипом стабільний більш довгий час – термін його придатності для формування збільшується у 35–50 разів, при цьому пружність одержаного волокнистого матеріалу збільшується в 1,3–1,5 рази та кількість неволокнистих утворень зменшується в 4–7 разів.

Виробництво волокнистого матеріалу та виробів на його основі забезпечить поліпшення монтажних властивостей ізоляції, дозволить скоротити час монтажу футерівки та подовжити період її служби, зменшити тепловитрати в теплових агрегатах. Випуск нового волокнистого матеріалу намічено на Дослідному виробництві ВАТ "УкрНДІВ".

Спосіб отримання цирконієвмісного глиноземного волокна

Найменування параметрів	Прототип	Приклади							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		поза межні							
I. Параметри способу:									
1. Приготування прядильного розчину із солей Al, Zr, колоїдного кремнезему, органічному полімеру	+	–	–	–	–	–	–	–	–
2. Приготування прядильного розчину із солей Al, Zr, стабілізуючої добавки та 10–60% від загальної маси органічного полімеру	–	+	+	+	+	+	+	+	+
3. Концентрування прядильного розчину	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4. Розведення прядильного розчину до в'язкості, яка придатна для формування, водою або вихідним розчином	+	–	–	–	–	–	–	–	–
5. Розведення прядильного розчину до в'язкості, яка придатна для формування, розчином органічного полімеру у кількості 40–90% від загальної маси, який змішано з колоїдним кремнеземом	–	+	+	+	+	+	+	+	+
6. Формування волокон-сирцю	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7. Сушіння волокон	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8. Випал волокон	+	+	+	+	+	+	+	+	+
II. Склади, % мас.:									
Сіль Al (в перерахунку на Al_2O_3):									
оксихлорид	82	54	–	69	–	–	50	–	–
ацетат	–	–	–	–	84	60,5	–	–	49,5
оксинітрат	–	–	70	–	–	–	–	90	–
Сіль Zr (в перерахунку на ZrO_2):									
оксихлорид	8,7	28	–	17	–	–	30	–	–
ацетат	–	–	17	–	–	28	–	–	29
оксинітрат	–	–	–	–	6	–	–	4	–
Стабілізатор (в перерахунку на оксид):									
Y_2O_3	0,7	–	3	1,5	–	–	–	1,5	–
$MgCl_2$ (MgO)	–	1	–	–	0,1	–	0,05	–	–
$CaCO_3$ (CaO)	–	–	–	–	–	1,5	–	–	4
Колоїдний кремнезем (в перерахунку на SiO_2)	4,3	1	8	3,5	1	8	10	3,5	0,5
Органічний полімер (на суху речовину):									
ПВС	4,3	16	–	9	8,9	–	9,95	1	–
ПЕО	–	–	2	–	–	2	–	–	17
III. Властивості прядильних розчинів:									
В'язкість, Па·с	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,0	2,1	2,0	2,2
Час придатності прядильного розчину для формування, год.	4	168	168	192	192	144	18	12	8
IV. Властивості обпалених волокон:									
Середній діаметр, мкм	3,3	2,8	3,1	3,0	2,5	3,2	3,2	3,0	4,0
Кількість неволокнистих утворень, % об.	20	3	4	2	3	5	15	15	20
Пружність, %	62	88	84	90	86	82	62	63	60

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

